

Том 67, Номер 9

Сентябрь 1993

ISSN 0044-4537

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов



МАИК НАУКА

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 67 № 9 1993 Сентябрь

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 9, 1993

Количественное описание термодинамических свойств индивидуальных и смешанных растворов сильных электролитов в различных растворителях и широком интервале концентраций

Е. М. Кузнецова

1765

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия растворения CuCl_2 в смешанных водно-диметилсульфоксидных растворителях

С. В. Михеев, В. А. Шарнин, В. А. Шорманов

1776

Природа бинарных азеотропов и аналитическое описание диаграмм их кипения

М. В. Васильев

1779

Температурная зависимость вязкости расплавленного B_2O_3 , содержащего CoO , NiO или MoO_3

И. Ю. Никитича, С. М. Балакин, Ю. П. Никитин, Н. А. Зайцева

1784

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Выбор концентрационной шкалы и стандартного состояния при изучении равновесий в водных растворах электролитов

М. А. Рязанов

1787

Диссоциация α -аминокислот в растворителе вода–диоксан

Л. В. Курицын, Н. В. Калинина

1791

Объемные свойства водных растворов хлорида бария в зависимости от температуры, давления и концентрации

А. Н. Баранов, С. Л. Любимов, Б. Р. Чурагулов

1794

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

О координационных свойствах 2,7,12,17-тетрасульфокислоты тетраазапорфина

С. В. Тимофеева, О. Г. Хелевина, Б. Д. Березин

1798

О максимальной прочности химической связи в ряду тугоплавких соединений переходных металлов со структурой типа NaCl

В. П. Жуков, Н. И. Медведева, Г. П. Швейкин

1802

Локализация, энергетические свойства и зарядовое состояние катионов в активных центрах перфторированных мембран типов Nafion и Flemion. Квантово-химические расчеты

И. К. Воронцова, И. Д. Михейкин

1805

Четыре “правильные” формы периодической системы химических элементов

Г. Г. Филиппов, А. И. Горбунов

1809

Изменения лиомезоструктуры при ионном модифицировании

Е. В. Попов, Е. В. Кононенко

1813

Структура гидратированных комплексов однозарядных ионов и массоперенос воды в сульфокатионообменниках по данным ядерного магнитного резонанса

Г. К. Салдадзе, Р. И. Тагирова, В. И. Волков, С. А. Чижанов 1818

Спектры и конформационный анализ молекул ацетальдегида, пропаналя, 2-метилпропаналя и 2,2-диметилпропаналя в возбужденных (S_1) электронных состояниях

И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев 1822

Вибронный спектр $S_1 \leftarrow S_0$ и структура молекулы 2,2-диметилпропаналя в S_1 -состоянии

Н. Н. Яковлев, И. А. Годунов 1826

Исследование природы стабильных радикалов в гуминовых кислотах методами ЭПР и механоактивации

Д. С. Типикин, Г. Г. Лазарев, В. А. Жорин, Я. С. Лебедев 1834

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Кинетика адсорбции восстановительных газов на двухфазной поверхности оксидов железа

А. Г. Захаров 1839

Адсорбция и каталитическая активность платины на волокне ВИОН

Л. Е. Горленко, Г. И. Емельянова, М. П. Зверев, Т. С. Лазарева, Б. Н. Тарасевич 1843

Расчет изотермы сорбции электролита из динамических выходных кривых путем решения обратной задачи динамики сорбции

Л. Р. Парбузина, А. В. Чанов, В. И. Горшков, А. М. Денисов, О. Т. Гавлина 1848

Исследование бинарных гидроксидов никеля(II)–железа(III) методом оже-электронной спектроскопии

А. А. Камнев, А. А. Смехнов 1851

Определение фрактальной размерности ионообменных волокон по данным адсорбционного эксперимента

В. В. Кутаров, Б. М. Кац 1854

О проявлении интермиттанса в некоторых поверхностных явлениях в полупроводниках

В. Ф. Киселев, И. В. Крылова, А. В. Петров, И. Г. Стоянова, С. Ф. Тимашев 1857

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматографические свойства углеродных сорбентов

Н. А. Эльтекова 1862

Разделение редкоземельных элементов хроматографическим методом с использованием конкурирующего иона кадмия

О. В. Харитонов, Э. А. Чувелева, Л. А. Фирсова 1866

Особенности взаимодействия органических кислот с экстрагентами аминного характера

В. В. Егоров, Л. В. Колешко 1869

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Моделирование зависимости емкости свинцового аккумулятора от плотности тока разряда в квазиравновесном приближении

М. Г. Руденко 1873

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотохимическая устойчивость тетраазапорфиринов

О. Г. Хелевина, Н. В. Чижова, Б. Д. Березин

1877

Фотофизические свойства возбужденного состояния C_{70} .
Пикосекундный лазерный фотолиз

И. В. Васильев, В. А. Надточенко, Н. Н. Денисов, А. С. Лобач, А. П. Моравский

1880

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Взаимодействие частиц эмульсий перфторуглеродов с сывороткой крови

И. Н. Кузнецова, Н. Ш. Гохман, Ю. В. Лаврова

1884

Прямая регистрация и изучение динамики образования свободных радикалов в клетках эпителия хрусталика и его клеточных компонентах, подвергнутых ультрафиолетовому облучению

Янбянг Шао, Емин Ху, Ке Ву, Янпо Конг

1889

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Температурная зависимость работы выхода электрона натрия в твердом и жидком состояниях

Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Архестов, Х. Б. Хоконов

1892

Кинетика процессов в гетерогенных системах благородный газ–полимер
и свойства получаемых пленок

В. В. Зайцев, Н. В. Каледенкова

1896

Протонная кислотность оксидов переходных элементов

А. А. Давыдов

1900

Полярность молекул фенилацильных эфиров ряда карбоновых кислот
по данным эффекта Керра

Е. И. Рюмцев, Н. П. Евлампиева, Э. Г. Митрохина, С. И. Торгова, Л. А. Карамышева

1907

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Оценка давления насыщенного пара ароматических соединений

Н. Н. Андреев, Ю. И. Кузнецов

1912

Критерии реализации режимов движения хроматографической зоны для случая
внутридиффузионной кинетики межфазного массообмена

Ю. Я. Лебедев

1915

Иницированное γ -излучением вскипание перегретых жидкостей

Н. Н. Данилов, Е. Н. Синицын

1918

Устойчивость критического состояния и асимптотическое поведение
термодинамических величин

Е. Д. Солдатова

1921

Аппроксимирующее выражение для решения уравнения диффузии в шар

Ю. П. Знаменский

1924

Окислительно-восстановительные процессы при неблагоприятной разности стандартных потенциалов <i>С. А. Клюев</i>	1926
Электронная структура β -замещенных <i>трис</i> -ацетилацетоната хрома <i>А. Ю. Устинов, В. И. Вовна</i>	1929
Катион-радикальные механизмы каталитических превращений ароматических углеводов <i>М. В. Вишнецкая, В. Б. Романовский</i>	1932
Катион-радикальные механизмы каталитических превращений углеводов. Изомеризация алканов <i>М. В. Вишнецкая, В. Б. Романовский</i>	1935
Механизм молекулярного гидрогалогенирования олефинов <i>В. В. Смирнов, В. В. Орлов, В. М. Мамаев</i>	1938
Самодиффузия противоионов Li^+ и молекул воды в макропористых сульфокатионитах КУ-23 по данным импульсного ядерного магнитного резонанса <i>Г. К. Салдадзе, Р. И. Тагирова, В. И. Волков, С. А. Чижанов</i>	1941
Оценка концентраций растворителя в растворах формальдегида при различных температурах <i>М. М. Силаев</i>	1944
Термохимия растворов иодида натрия в водных смесях этиленгликоля <i>А. П. Керн, В. В. Александров, И. В. Довгопол</i>	1945
Стандартная энтальпия образования кристаллического трииодида тербия <i>М. Ю. Фуркалюк, В. Я. Леонидов, В. Ф. Горюшкин</i>	1947
Термическая энтропия изопентана, адсорбированного на цеолите NaX <i>А. А. Лопаткин, В. В. Ягов</i>	1950

ХРОНИКА

Исаак Рувимович Кричевский (1901 - 1993)	1952
--	------

Сдано в набор 01.04.93 г.	Подписано к печати 09.08.93 г.	Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$
Офсетная печать	Усл. печ. л. 24.0	Уч.-изд. л. 21.2
Тираж 1091 экз.	Усл. кр.-отт. 265 тыс.	Бум. л. 12.0
	Зак. 4307	Цена 27 р. 00 к.

УДК 541.13

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ

© 1993 г. Е. М. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 02.02.92 г.

Предложен вывод уравнения зависимости избыточной энергии Гиббса сильного электролита от его концентрации в растворе и величины диэлектрической проницаемости растворителя. Показана эффективность полученного соотношения при описании коэффициентов активности, осмотического коэффициента, активности воды как в индивидуальных, так и в смешанных растворах сильных электролитов в широком интервале изменения концентраций растворов и природы растворителя.

Функциональная зависимость логарифма среднего ионного коэффициента активности от корня квадратного из концентрации, сформулированная вначале Милнером [1], а затем в более простой форме Дебаем и Хюккелем [2, 3], господствовала в термодинамике растворов сильных электролитов довольно продолжительное время.

Функциональная зависимость, сформулированная теоретиками, имела отличную от обнаруженной ранее экспериментаторами форму закона изменения логарифма коэффициента активности в зависимости от концентрации. Так, например, Нойес и Фальк в 1910 г. [4] для измеренных ими осмотических коэффициентов в растворах сильных электролитов предложили вид концентрационной зависимости, которая в терминах коэффициентов активности может быть записана следующим образом:

$$\ln \gamma_{\pm} = -4Ac^{1/3},$$

где A – некоторая постоянная, c – молярная концентрация, $\gamma_{\pm}$ – средний ионный коэффициент активности.

Практически к аналогичному выводу пришли Льюис и Рендалл, которые в 1921 г. [5] при обобщении материалов своих многочисленных экспериментов обнаружили, что описание коэффициентов активности в растворах сильных электролитов подчиняется эмпирической формуле:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\alpha m^{\beta},$$

где m – моляльная концентрация, а α и β – постоянные. Близость величин β к значению 0.5 - 0.565 наблюдалась лишь в случае 1,1-электролитов, для электролитов более высокой степени зарядности она заметно отличалась от этого значения и была принята равной 0.364.

К попыткам придать функциональной зависимости $\ln \gamma_{\pm}(c^{1/3})$ более определенную аналитическую форму следует отнести работы Гхоша [6, 7] и Бьеррума [8, 9]. Фаулер [10], Крамерс [11], Кирквуд [12], указав на некоторые некорректности исходных положений теории Дебая–Хюккеля, считали ее применимой лишь к очень разбавленным растворам.

Из работы Н.Н. Боголюбова [13] следует, что первое приближение теории Дебая–Хюккеля может быть получено на основе метода корреляционных функций распределения при условии малости параметра: $y = (dk)^3$, где d – среднее расстояние между ионами, k – величина, обратная радиусу ионной атмосферы по Дебаю. Для водных растворов 1,1-электролитов при 298 К теория применима только при концентрации, меньшей, чем 0.00114 М, а в случае многозарядных электролитов – для еще более разбавленных растворов.

Ю.В. Гуриков [14], изменив расшифровку понятия “среднего расстояния между ионами”, попытался поднять концентрационный барьер для 1,1-электролитов до 0.039 М, но в большинстве случаев это не согласуется с экспериментальными данными. В 1959 г. Франк и Томпсон [15] поставили под сомнение применимость теории Дебая–Хюккеля даже к очень разбавленным растворам. Свое заключение они построили на опытном материале, который показал, что с увеличением точности эксперимента зависимость коэффициента активности от $c^{1/3}$ можно обнаружить и для очень разбавленных растворов.

Экспериментальные исследования Глюкауфа также подтвердили преимущество формы описания в виде $c^{1/3}$ перед $c^{1/2}$. В работе [16] он пытался теоретически обосновать эту зависимость, рассмотрев модифицированный вариант теории

Кирквуда. Мерфи в публикации [17], анализируя источник повышенного внимания исследователей к зависимости $\ln \gamma_{\pm}(c^{1/3})$, указал на три возможные причины. 1) Этот закон подтверждается исследованиями ряда экспериментаторов. 2) Наличие квазикристаллической структуры в концентрированных растворах сильных электролитов было обнаружено опытным путем с использованием методов рентгеноструктурного анализа и нейтронографии. Затем было показано, что идея об упорядоченности структуры таких растворов справедлива не только для концентрированных растворов, но остается в силе и для малых концентраций. 3) Силы отталкивания должны действовать как стабилизирующий фактор, ведущий к упорядочению структуры раствора.

Бах [18], защищая концепцию $c^{1/3}$, предложил уравнение:

$$\ln \gamma_{\pm c} = -ac^{1/3} + bc,$$

где a, b – постоянные. Слагаемое $ac^{1/3}$ учитывает квазикристаллическую структуру, а член bc – градиент диэлектрической проницаемости вблизи иона. К сожалению, предложенный в [18] вариант решения требует информации о типе квазикристаллической структуры, а потому ограничен рассмотрением свойств лишь 1,1- и 2,1-зарядных электролитов.

На основании вышеизложенного можно заключить, что практическую значимость может иметь уравнение, содержащее член $c^{1/3}$. Рассмотрим один из вариантов такого уравнения, предложенного автором настоящей публикации на основе представлений о радиальной функции распределения.

Оценим избыточное значение внутренней энергии системы заряженных частиц путем рассмотрения взаимодействия иона, выбранного за центральный, со своим окружением. Если в качестве такового фиксировать катион, то среднее значение энергии взаимодействия этого иона со своим окружением можно представить как:

$$\langle U_{+ \text{кр}} \rangle = \int_0^{\infty} [\varphi_{+-}(r)g_{+-}(r)n_- + \varphi_{++}(r)g_{++}(r)n_+] 4\pi r^2 dr, \quad (1)$$

где $\varphi(r)$ – потенциал парного взаимодействия, $g(r)$ – радиальная функция распределения, n_i – число ионов в одном кубическом сантиметре.

Выразим концентрацию ионов соотношениями

$$n_+ = \frac{n_0 N_A v_+}{1000}, \quad (2)$$

$$n_- = \frac{n_0 N_A v_-}{1000}, \quad (3)$$

где n_0 – молярная концентрация электролита, N_A – число Авогадро, v_i – число ионов в формульном составе электролита, а парный потенциал взаимодействия ионов в виде равенства

$$\varphi_{ij} = -\frac{z_i z_j e_0^2}{\epsilon r},$$

где e_0 – заряд электрона, z – зарядное число иона, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, r – расстояние.

Подстановка последнего выражения, а также соотношений (2) и (3) в уравнение (1) дает

$$\langle U_{+, \text{окр}} \rangle = \frac{4\pi N_A n_0 e_0^2}{1000\epsilon} \times \int_0^{\infty} [-z_+ z_- v_- g_{+-}(r) + z_+^2 v_+ g_{++}(r)] r dr,$$

а использование условия электронейтральности $z_+ v_+ = z_- v_-$ позволяет представить это соотношение в более простой форме:

$$\langle U_{+, \text{окр}} \rangle = -\frac{4\pi N_A n_0 e_0^2 z_+^2 v_+}{1000\epsilon} \int_0^{\infty} [g_{+-}(r) - g_{++}(r)] r dr.$$

Аналогичное выражение можно получить, если в качестве центрального иона взять анион:

$$\langle U_{-, \text{окр}} \rangle = -\frac{4\pi N_A n_0 e_0^2 z_-^2 v_-}{1000\epsilon} \int_0^{\infty} [g_{+-}(r) - g_{--}(r)] r dr.$$

Пусть в рассматриваемом n_0 -молярном растворе на 1000 г растворителя приходятся m молей электролита. В этой системе находится $v_+ m N_A$ катионов и $v_- m N_A$ анионов. Энергию взаимодействия ионов в расчете на m молей электролита можно выразить как:

$$U^{\text{ex}} = [\langle U_{+, \text{окр}} \rangle m v_+ N_A + \langle U_{-, \text{окр}} \rangle m v_- N_A] / 2$$

или с учетом написанных выше соотношений:

$$U^{\text{ex}} = -\frac{4\pi m n_0 e_0^2 N_A^2 z_+^2 v_+^2}{1000\epsilon} \times \int_0^{\infty} \left[g_{+-}(r) - \frac{g_{++}(r) + g_{--}(r)}{2} \right] r dr. \quad (4)$$

Представим радиальную функцию распределения в виде двух слагаемых:

$$g_{ij} = 1 - z_i z_j F_{ij}(r),$$

где $F_{ij}(r)$ – некоторая функция, вид которой не раскрывается.

Как было показано Боголюбовым [13], для разбавленных растворов: $F_{ij} = F_{ji} = F_{ii}$. В общем случае такое равенство не имеет места. Введем усредненное значение этой функции

$$F(r) = \left[\frac{g_{ij}(r) - 1}{-z_i z_j} + \frac{g_{ii}(r) - 1}{-z_i^2} + \frac{g_{jj}(r) - 1}{-z_j^2} \right] / 3 \quad (5)$$

и будем считать в некотором приближении справедливыми следующие равенства:

$$g_{ij} = 1 - z_i z_j F(r), \quad g_{ii} = 1 - z_i^2 F(r), \quad g_{jj} = 1 - z_j^2 F(r). \quad (6)$$

Такая замена, безусловно, изменит сами функции. Однако для решения поставленной выше задачи эти функции нужны не в индивидуальном наборе, а в виде алгебраической суммы, поэтому можно надеяться, что данная замена не внесет больших ошибок.

В соответствии с равенствами (6) преобразуем выражение, стоящее в квадратной скобке уравнения (4), следующим образом:

$$\begin{aligned} g_{+-}(r) - \frac{g_{++}(r) + g_{--}(r)}{2} &= \\ &= F(r) \left(z_+ z_- + \frac{z_+ z_+ + z_- z_-}{2} \right) = \\ &= F(r) z_+ z_- \left(1 + \frac{z_+ / z_- + z_- / z_+}{2} \right) = \\ &= F(r) z_+ z_- \left(1 + \frac{v_- / v_+ + v_+ / v_-}{2} \right) = \\ &= F(r) z_+ z_- \frac{(v_+ + v_-)^2}{2 v_+ v_-}, \end{aligned} \quad (7)$$

что позволяет представить U^{ex} в более простой форме

$$U^{\text{ex}} = -\frac{8\pi e_0^2 n_0 m N_A^2 q^4}{1000\epsilon} \int_0^\infty F(r) r dr, \quad (8)$$

где

$$q^2 = \frac{z_+^2 v_+ + z_-^2 v_-}{2} = \frac{z_+ z_- (v_+ + v_-)}{2}. \quad (9)$$

Отнеся величину энергии к одному иону электролита, получим:

$$\underline{U}^{\text{ex}} = -\frac{8\pi e_0^2 n_0 N_A q^4}{1000\epsilon (v_+ + v_-)} \int_0^\infty F(r) r dr. \quad (10)$$

Легко показать, что в зависимости от формы раскрытия функции $F(r)$ можно получить выражения, соответствующие первому и второму приближению теории Дебая–Хюккеля. Напри-

мер, представление $F(r)$ в виде $\frac{e_0^2}{\epsilon k T r} e^{-r\kappa}$ с последующим интегрированием правой части уравнения (10) приводит к классической форме зависимости $\underline{U}^{\text{ex}} = -\frac{z_+ z_- e_0^2 \kappa}{2\epsilon}$, характерной для первого приближения теории Дебая–Хюккеля.

Следует заметить, что в разбавленных растворах $n_0 = m$, если плотность растворителя близка к единице. С ростом концентрации электролита различие между n_0 и m увеличивается, и одновременно возможно изменение диэлектрической проницаемости ϵ . Вследствие этого замену n_0/ϵ на $m/\epsilon(0)$, где $\epsilon(0)$ относится к чистому растворителю, Скотчард [19] считал не только удобной, но и в какой-то мере физически оправданной. После такой замены выражение (8) приобретает вид:

$$U^{\text{ex}} = -\frac{8\pi e_0^2 N_A^2 m^2 q^4}{1000\epsilon} \int_0^\infty F(r) r dr, \quad (11)$$

где под ϵ здесь и далее подразумевается $\epsilon(0)$. Интегральную часть этого уравнения можно представить в виде трех слагаемых:

$$\int_0^\infty F(r) r dr = \int_0^{d_0} F(r) r dr + \int_{d_0}^d F(r) r dr + \int_d^\infty F(r) r dr,$$

где d_0 – расстояние наибольшего сближения ионов, d – среднее расстояние между ионами.

Можно показать, что при использовании аналитической формы радиальной функции распределения, известной под названием “экспонента в экспоненте” [20]

$$g(r) = \exp[-B(r)], \quad \text{где } B = \frac{z_i z_j e_0^2 \exp(d_0 - r) \kappa}{\epsilon k T (1 + \kappa d_0) r}, \quad (12)$$

для относительно концентрированных растворов: $\kappa d \gg 1$, $g(r) \rightarrow 1$ по мере приближения r к d (среднему расстоянию между ионами). К тому же выводу приводят результаты [20] расчета $g(r)$ по методу Монте-Карло: значение радиальной функции распределения для кулоновского парного потенциала практически равно единице при средней удаленности ионов друг от друга. В таком

случае вкладом интеграла $\int_d^\infty F(r) r dr$ можно пренебречь, так как $F(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow d$.

В силу “непроницаемости” ионов $g(r) = 0$ при $r < d_0$. Однако это достигается для различных пар ионов не при одинаковом r , если размеры ионов разного сорта различны. В ограниченной простой модели этим различием пренебрегают, рассматривая одно расстояние наибольшего сближения – пары разнозарядных ионов. В рамках этой модели, согласно выражению (4), интегралом $\int_{d_0}^{\infty} F(r) r dr$ можно также пренебречь.

В соответствии с замечаниями, рассмотренными выше, представим интегральную часть уравнения (11) как

$$\int_0^{\infty} F(r) r dr = \frac{1}{2} \int_{d_0}^d F(r) dr^2 = \frac{1}{2} \bar{F} (d^2 - d_0^2), \quad (13)$$

где $\bar{F}$ – среднее значение функции в рассматриваемом интервале изменения аргумента.

Среднее расстояние между ионами, определяемое соотношением

$$d = \left[\frac{1000}{(v_+ + v_-) N_A n_0} \right]^{1/3},$$

можно в некотором приближении заменить равенством:

$$d = \left[\frac{1000}{(v_+ + v_-) N_A m} \right]^{1/3}. \quad (14)$$

С учетом изложенного выше представим выражение для избыточной внутренней энергии в форме:

$$U^{ex} = - \frac{4\pi e_0^2 m^2 N_A^2 q^4 \bar{F} (d^2 - d_0^2)}{1000\epsilon}. \quad (15)$$

Средняя величина функции $\bar{F}$ в рассматриваемом интервале изменения координат была аппроксимирована нами соотношением:

$$\bar{F} = \frac{1}{4\sqrt{2}q} \approx \frac{0.18}{q}. \quad (16)$$

Представлялось интересным подтвердить справедливость этого равенства другим независимым путем, например непосредственным расчетом выражения:

$$\bar{F} = \frac{\int_{d_0}^d F(r) dr^2}{d^2 - d_0^2}$$

на основе известных аналитических форм функции распределения, пусть даже не вполне совершенных.

Расчет интеграла численным способом по методу трапеций с использованием функции распределения в форме зависимости (12) показал справедливость равенства (16). При оценке функции $\bar{F}$ варьировалась величина концентрации раствора (от 0.1 до 0.5 М), величины параметра d_0 (от 4.25 до 6.00 Å) и тип электролита.

Для раскрытия физического смысла функции $\bar{F}$ рассмотрим разбавленные растворы ($d_2 \gg d_0^2$), для описания которых уравнение (15) может быть представлено в следующей форме:

$$U^{ex} = - \frac{z_+ z_- e_0^2}{\epsilon d} m N_A 2\pi q^2 \bar{F}.$$

С позицией квазикристаллической структуры раствора величину U^{ex} можно рассматривать как характеристику энергии ионной решетки, в кото-

рой совокупность множителей $2\pi q^2 \bar{F}$ играет роль постоянной Маделунга M . Маделунгоподобный параметр должен зависеть от типа электролита, но не от его концентрации или размера ионов. Можно предположить, что M является функцией q . Для 1,1-электролитов ($q = 1$) следует ожидать, что исследуемый параметр M должен быть близок к своему аналогу для расплавленных солей, хотя и отличаться от него в силу большей “растянутости” структуры раствора. Стиллингджер [21]

для расплавленного KCl принял значение $M = \frac{4}{6} \times 1.748 = 1.1653$, что при использовании равенства

$$M_{1,1} = 2\pi_{1,1} \bar{F}_{1,1} = 1.1653 \text{ или } \bar{F}_{1,1} = \frac{1.1653}{2\pi} = 0.18,$$

дает значение $\bar{F}$ для 1,1-электролитов, согласующееся с соотношением (16).

В соответствии с равенствами (15) и (16) выражение для U^{ex} можно представить в следующей форме:

$$U^{ex} = - \frac{\pi e_0^2 m^2 N_A^2 q^3}{1000\sqrt{2}\epsilon} (d^2 - d_0^2). \quad (17)$$

При больших концентрациях необходимо принять во внимание поляризуемость ионов, заменив потенциал парного взаимодействия

$$\phi = - \frac{z_+ z_- e_0^2}{r} \quad (18)$$

другой формой

$$\phi = - \frac{z_+ z_- e_0^2}{r} - \frac{e_0^2 (z_+^2 \alpha_- + z_-^2 \alpha_+)}{2r^4}, \quad (19)$$

где α – поляризуемость ионов.

Равенство (19) можно преобразовать в

$$\Phi = -\frac{z_+ z_- e_0^2}{r} \left(1 + \frac{\Phi}{2r^3} \right), \quad (20)$$

где

$$\Phi = \frac{\alpha_- v_-}{v_+} + \frac{\alpha_+ v_+}{v_-}. \quad (21)$$

Следует заметить, что учет поляризационного эффекта в растворах электролитов представляет трудную задачу, так как вклад индуцированных диполей не является аддитивным. В данной работе мы использовали формальный путь решения, который следует рассматривать как некоторый аппроксимационный вариант.

В уравнении (17) параметр d является характеристикой удаленности противоположно заряженных ионов: r . Возьмем производную от обеих частей этого выражения по r и преобразуем полученное соотношение следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U^{\text{ex}}}{\partial r} &= -\frac{q\pi e_0^2 m^2 N_A^2 (v_+ + v_-)}{2\sqrt{2}1000\epsilon} z_+ z_- 2r = \\ &= -\frac{q\pi m^2 N_A^2 (v_+ + v_-)}{2\sqrt{2}1000\epsilon} \frac{z_+ z_- e_0^2}{r} 2r^2. \end{aligned}$$

Заменив потенциал (18) на (20) и проинтегрировав полученное выражение в пределах от d_0 до d , получим:

$$\begin{aligned} U^{\text{ex}} &= -\frac{\pi e_0^2 m^2 N_A^2 q^3}{1000\sqrt{2}\epsilon} \times \\ &\times \left[(d^2 - d_0^2) - \left(\frac{\Phi}{d} - \frac{\Phi}{d_0} \right) \right]. \quad (22) \end{aligned}$$

С определенной степенью приближения можно принять, что для системы заряженных частиц $U^{\text{ex}} = F^{\text{ex}}$, где F – энергия Гельмгольца. В термодинамическом плане это равенство означает игнорирование энтропийного фактора по сравнению с большими значениями энергий электростатического взаимодействия. Для конденсированных систем различие между энергией Гельмгольца и Гиббса (G) обычно невелико, поэтому примем, что

$$U^{\text{ex}} \approx F^{\text{ex}} = G^{\text{ex}}.$$

В соответствии с вышеуказанным представим выражение для G^{ex} и $\mu = \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial m} \right)_{p,T}$ в следующих формах:

$$\begin{aligned} G^{\text{ex}} &= -\frac{\pi e_0^2 q^3 N_A^{4/3} m^{4/3}}{10\sqrt{2}\epsilon (v_+ + v_-)^{2/3}} + \frac{\pi e_0^2 q^3 m^2 N_A^2}{1000\sqrt{2}\epsilon} \times \\ &\times \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0} \right) + \frac{\pi e_0^2 q^3 m^{7/3} N_A^{7/3} (v_+ + v_-)^{1/3}}{10^4 \sqrt{2}\epsilon} \Phi, \quad (23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu^{\text{ex}} &= -\frac{(4/3)\pi e_0^2 q^3 N_A^{4/3} m^{1/3}}{10\sqrt{2}\epsilon (v_+ + v_-)^{2/3}} + \frac{2\pi e_0^2 q^3 N_A^2 m}{1000\sqrt{2}\epsilon} \times \\ &\times \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0} \right) + \\ &+ \frac{(7/3)\pi e_0^2 q^3 N_A^{7/3} (v_+ + v_-)^{1/3} m^{4/3}}{10^4 \sqrt{2}\epsilon} \Phi. \quad (24) \end{aligned}$$

При описании свойств электролитов уровнем отсчета являются предельно разбавленные растворы, в которых взаимодействие частиц растворенного вещества практически отсутствует. Наличие взаимодействий может влиять на изменение кажущегося значения концентрации прямо, а может косвенно: через изменение объема системы, соотношение чисел молекул “чистого” растворителя и растворенного вещества.

В соответствии с этим из трех коэффициентов $\gamma_{\pm m}$, $\gamma_{\pm c}$, $\gamma_{\pm v}$, должен быть выбран один, наиболее близко отвечающий условиям вывода уравнения (24). С нашей точки зрения, таким коэффициентом является $\gamma_{\pm m}$. В таком случае в соответствии с равенством

$$(v_+ + v_-)kN_A T \ln \gamma_{\pm m} = \mu^{\text{ex}}$$

получим выражение для среднего ионного коэффициента активности:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} &= -\frac{(2/3)\pi e_0^2 z_+ z_- q N_A^{1/3}}{10\sqrt{2}\epsilon (v_+ + v_-)^{2/3} kT} m^{1/3} + \\ &+ \frac{\pi e_0^2 z_+ z_- q N_A m}{1000\sqrt{2}\epsilon kT} \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0} \right) + \\ &+ \frac{(7/6)\pi e_0^2 z_+ z_- q N_A^{4/3} (v_+ + v_-)^{1/3} m^{4/3}}{10^4 \sqrt{2}\epsilon kT} \Phi, \quad (25) \end{aligned}$$

которое для водных растворов при 298.15 К и $\epsilon = 78.25$ приобретает вид:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm m} &= -\frac{0.89565 z_+ z_- q}{(v_+ + v_-)^{2/3}} m^{1/3} + \\ &+ 0.0095806 z_+ z_- q \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0} \right) m + \\ &+ 0.0009439 z_+ z_- q (v_+ + v_-)^{1/3} \Phi m^{4/3}, \quad (26) \end{aligned}$$

где d_0 выражено в Å, Φ в Å³.

Коэффициент активности $\gamma_{\pm m}$ связан с осмотическим коэффициентом ψ уравнением

$$\psi - 1 = \frac{1}{m} \int_0^m m d \ln \gamma_{\pm m},$$

что позволяет для водного раствора при 298.15 К выразить зависимость $\psi(m)$ в следующем виде:

$$\begin{aligned} \psi - 1 = & - \frac{0.22390 z_+ z_- q}{(v_+ + v_-)^{2/3}} m^{1/3} + \\ & + 0.004790 z_+ z_- q \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0} \right) m + \\ & + 0.00053937 z_+ z_- q (v_+ + v_-)^{1/3} \Phi m^{4/3}. \end{aligned} \quad (27)$$

Следует подчеркнуть, что решение задачи в рассматриваемом варианте, так же как и в теории Дебая–Хюккеля и ряде других работ, проведено на уровне Макмиллана–Майера; в соответствии с которым система рассматривается как набор заряженных частиц, помещенных в непрерывную среду с диэлектрической проницаемостью, равной ее статическому значению. Решение задачи на

Таблица 1. Сравнение результатов расчета коэффициентов $\gamma_{\pm}$ солей CaCl_2 и LaCl_3 с их экспериментальными аналогами [24]

m	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
	CaCl_2		LaCl_3	
0.001	0.861	0.888	0.770	0.788
0.002	0.829	0.851	0.720	0.728
0.005	0.775	0.787	0.640	0.634
0.01	0.725	0.729	0.570	0.557
0.02	0.667	0.664	0.492	0.481
0.03	0.629	0.626	0.444	0.436
0.05	0.577	0.577	0.382	0.388
0.10	0.500	0.517	0.298	(0.314)

Таблица 2. Сравнение рассчитанных величин $\gamma_{\pm}$ и ψ растворов HBr и MgBr_2 с их экспериментальными аналогами [28]

m	$\text{HBr}, d_0 = 6.7300 \text{ \AA}, \Phi = 4.19 \text{ \AA}^3$				$\text{MgBr}_2, d_0 = 5.995 \text{ \AA}, \Phi = 9.685 \text{ \AA}^3$			
	$\gamma_{\pm}(\text{расчет})$	$\gamma_{\pm}(\text{опыт})$	$\psi(\text{расчет})$	$\psi(\text{опыт})$	$\gamma_{\pm}(\text{расчет})$	$\gamma_{\pm}(\text{опыт})$	$\psi(\text{расчет})$	$\psi(\text{опыт})$
0.1	0.803	0.805	0.956	0.948	0.562	0.542	0.885	0.874
0.5	0.793	0.789	0.996	0.993	0.551	0.538	0.999	1.004
1.0	0.877	0.871	1.076	1.072	0.736	0.714	1.223	1.218
2.0	1.171	1.168	1.257	1.261	1.672	1.593	1.735	1.715
3.0	1.635	1.674	1.451	1.457	4.32	4.20	2.28	2.29
4.0	2.335	2.405	1.650	1.673	11.9	12.0	2.85	2.89
5.0	3.38	3.503	1.853	1.875	34.3	36.1	3.43	3.50
8.0	10.75	10.85	2.475	2.465				
10.0	23.85	22.89	2.897	2.843				

этом уровне должно содержать по крайней мере один подгоночный параметр. Он должен отражать в неявной форме всю совокупность сложных взаимодействий ион–растворитель. Вследствие этого эффективный параметр наибольшего сближения ионов нельзя трактовать как чисто геометрическую характеристику.

Для ряда электролитов, катионы которых считаются “гидратированными”, значение этого параметра d_0 обычно больше суммы кристаллохимических радиусов катиона и аниона. Для галогенидов калия они примерно равны. Величины d_0 для солей RbX и CsX обычно меньше их кристаллохимических аналогов. Такое соотношение характерно не только для данного решения. Аналогичная закономерность наблюдалась в работах других авторов, использовавших совершенно другие методы решения [22, 23], причем преимущественно при наличии в растворах катионов с большой поляризуемостью. Ряд исследователей считают возможным допущение о деформации ионов в растворе при близком их контакте.

Для оценки эффективности предложенных уравнений проанализируем возможность описания коэффициентов активности растворов сильных электролитов. Рассмотрим вначале первое приближение уравнения (26), ограничившись его первым слагаемым:

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{0.89565 z_+ z_- q}{(v_+ + v_-)^{2/3}} m^{1/3}. \quad (28)$$

Эта форма зависимости не содержит никаких подгоночных коэффициентов и хорошо описывает свойства растворов вплоть до 0.1 m . В табл. 1 приведены результаты расчета $\gamma_{\pm}$ (CaCl_2) и $\gamma_{\pm}$ (LaCl_3) по уравнению (28) в сравнении с экспериментальными значениями коэффициентов активности.

Для описания свойств концентрированных растворов необходима информация о величинах d_0 и Φ . В общем случае параметр d_0 следует рассматривать как подгоночный коэффициент, хотя для некоторых классов галогенидов автором настоящего сообщения была предложена эмпирическая формула связи между d_0 и кристаллохимическими радиусами рассматриваемых электролитов [25, 26]. Характеристика Φ в согласии с (21) оценивалась на основании данных о поляризуемости ионов, взятых из [27] для кристаллической фазы. И только при отсутствии такой информации использовались характеристики для водной среды.

В табл. 2 в качестве примера приведены результаты расчета $\gamma_{\pm}$ и ψ для водных растворов HBr и MgBr_2 при 298 К. В табл. 3 аналогичное сравнение представлено для раствора AlCl_3 .

Уравнением (26) могут быть описаны коэффициенты активности растворов более высокого и более сложного типа зарядности электролитов,

таких, например, как $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и ThCl_4 . В табл. 4 приведены результаты таких вычислений и проведено сравнение рассчитанных и экспериментальных величин коэффициентов активности. При отсутствии информации о поляризуемости ионов или неточности этих значений целесообразно ввести их эффективные величины, полученные на основе связи между поляризуемостью иона и радиусом занимаемой им полости:

$$\alpha_i = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} r_i^3.$$

Для ограниченной простой модели, в которой приняты равными эффективные радиусы катиона и аниона, можно записать следующее соотношение:

$$\alpha_{\text{эф(катион)}} = \alpha_{\text{эф(анион)}} = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \left(\frac{d_0}{2} \right)^3.$$

Введение эффективных значений поляризуемостей ионов приводит к тому, что в уравнениях (26) и (27) остается один индивидуальный параметр: d_0 . Расчет по таким модифицированным формам уравнения оказался очень результативным в случае 1,1- и 2,1-типа электролитов, особенно если их катионы сильно гидратированы. Для 3,1-электролитов такой расчет практически не дает никаких преимуществ. Кроме того, поляризуемости катионов этих электролитов, как правило, невелики, входят в состав Φ в виде слагаемого $\alpha_+/3$, поэтому при отсутствии информации об этих характеристиках в некотором приближении можно принять, что $\alpha_+^{3+} \approx 0$.

Для электролитов более сложного типа: 3,2-, 4,1- – такая замена неприменима из-за невозможности использования представлений об ограниченной простой модели.

Рассматриваемый метод описания величин $\gamma_{\pm}$ и ψ , который был назван методом с самосогласованными параметрами, подробно описан в [29]. В данном сообщении проиллюстрируем этот метод на примере описания свойств раствора MgI_2 (табл. 5), для которого характерен большой диапазон изменения коэффициента $\gamma_{\pm}$: от 0.571 до 156.

Из литературных источников известно, что описание свойств 1,2-электролитов (Me_2SO_4) и 2,2-электролитов (MeSO_4) вызывает большие затруднения и в большинстве случаев сопряжено с введением констант ассоциации ионов. Между тем описание свойств этих электролитов даже в концентрированных растворах возможно на основании формул (26) и (27), если ввести в них некоторую коррекцию в виде поправки к величинам “постоянных Маделунга”. Решение этого вопроса в отношении растворов 1,2-электроли-

Таблица 3. Сравнение рассчитанных величин $\gamma_{\pm}$ и ψ растворов AlCl_3 ($d_0 = 5.4500 \text{ \AA}$, $\Phi = 10.44 \text{ \AA}^3$) с их экспериментальными аналогами [28]

m	$\gamma_{\pm}$		ψ	
	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
0.1	0.364	0.337	0.798	0.819
0.5	0.350	0.331	0.997	1.008
1.0	0.582	0.539	1.391	1.382
1.8	1.814	1.819	2.110	2.175
2.0	2.488	2.536	2.299	2.374
2.5	5.673	5.705	2.781	2.830
3.0	13.45	13.28	3.277	3.300
3.46*	30.6	35.0	3.74	3.68

* Насыщенный раствор.

Таблица 4. Сравнение величин $\gamma_{\pm}$ растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и ThCl_4 с их экспериментальными аналогами [28]

m	$\gamma_{\pm}$		ψ	
	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $d_0 = 3.801 \text{ \AA}$, $\Phi = 6.15 \text{ \AA}^3$		ThCl_4 , $d_0 = 5.0995 \text{ \AA}$, $\Phi = 11.84 \text{ \AA}^3$	
0.2	0.028	0.023	0.19	0.26
0.3	0.021	0.018	0.19	0.25
0.4	0.018	0.015	0.20	0.26
0.5	0.016	0.014	0.21	0.27
0.6	0.015	0.014	0.24	0.30
0.7	0.015	0.014	0.28	0.33
0.8	0.016	0.015	0.33	0.36
0.9	0.017	0.016	0.39	0.41
1.0	0.018	0.018	0.47	0.46

Таблица 5. Сравнение величин $\gamma_{\pm}$ и ψ , рассчитанных по методу самосогласованных параметров для раствора MgI_2 , с их экспериментальными аналогами [28] ($d_0 = 6.3565 \text{ \AA}$)

m	$\gamma_{\pm}$		ψ	
	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
0.1	0.565	0.571	0.889	0.892
0.5	0.581	0.605	1.030	1.044
1.0	0.843	0.879	1.301	1.306
2.0	2.36	2.39	1.933	1.912
3.0	7.83	7.81	2.62	2.60
4.0	28.6	28.6	3.35	3.34
5.0	111.4	113.0	4.11	4.11
5.21*	149	156	4.27	4.31

* Насыщенный раствор.

тов подробно рассмотрено в [30], а здесь остановимся на описании свойств растворов 2,2-электролитов. С помощью уравнений (26), (27) эти свойства могут быть достаточно хорошо описаны только в разбавленных растворах: 0.005 - 0.05 m . При $m > 0.5$ необходимо ввести коррекцию "постоянной Маделунга", которая выражается в формальной замене $q = 2$ (характеристики 2,2-электролита) на $q = \sqrt{3}$. Тогда уравнения для расчета

Таблица 6. Сравнение величин $\gamma_{\pm}$ и ψ , рассчитанных по уравнениям (29) и (30) для раствора MnSO_4 , с их экспериментальными аналогами [28] ($d_0 = 3.5515 \text{ \AA}$, $\Phi = 6.38 \text{ \AA}^3$)

m	$\gamma_{\pm}$		ψ	
	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
0.7	0.0531	0.0530	0.402	0.475
1.0	0.0433	0.0439	0.412	0.475
1.4	0.0374	0.0380	0.456	0.504
1.6	0.0360	0.0365	0.487	0.527
1.8	0.0352	0.0356	0.523	0.556
2.0	0.0348	0.0351	0.562	0.588
3.0	0.0385	0.0373	0.798	0.782
3.84*	0.0474	0.0450	1.029	1.010

* Насыщенный раствор.

Таблица 7. Сравнение результатов расчета величин $\gamma_{\pm}$ и ψ для растворов RbCH_3COO и $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ при использовании уравнения (31) с их экспериментальными аналогами [28]

m	$\gamma_{\pm}$		ψ		$\gamma_{\pm}$		ψ	
	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
	CH_3COORb				$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$			
0.1	0.796	0.796	0.951	0.943	0.547	0.525	0.871	0.858
0.5	0.756	0.755	0.971	0.971	0.474	0.465	0.922	0.930
1.0	0.792	0.792	1.023	1.023	0.535	0.523	1.057	1.060
2.0	0.933	0.933	1.137	1.137	0.830	0.809	1.363	1.363
3.0	1.128	1.126	1.249	1.248	1.386	1.386	1.671	1.693
4.0	1.364	1.365	1.353	1.354	2.35	2.39	1.966	1.999
5.0	1.640	1.644	1.448	1.450	3.97	4.05	2.242	2.271
7.0	2.29	2.28	1.605	1.600	10.63	10.69	2.730	2.737
8.0	2.65	2.63	1.666	1.657	17.72	16.31	2.938	2.915
10.0	3.39	3.39	1.753	1.750	37.8	34.1	3.282	3.194

параметров $\gamma_{\pm}$ и ψ в водных растворах при 298 К приобретают следующий вид:

$$\ln \gamma_{\pm} = -3.9091 m^{1/3} + 0.06638 (d_0^2 - \Phi/d_0) m + 0.008238 \Phi m^{4/3}, \quad (29)$$

$$\psi - 1 = -0.9773 m^{1/3} + 0.03319 (d_0^2 - \Phi/d_0) m + 0.004707 \Phi m^{4/3}. \quad (30)$$

Можно предположить, что в разбавленных растворах каждый двухзарядный катион взаимодействует со своим анионом. В концентрированных растворах двухзарядный катион может взаимодействовать с однозарядными группами разных анионов. В табл. 6 приведен пример описания свойств водного раствора MnSO_4 .

Для электролитов, анионы которых представлены группой атомов: NO_3^- , ClO_4^- , CNS^- и т.д., характерна несколько бóльшая погрешность результатов расчета по отношению к экспериментальным данным. В отличие от одноатомных анионов, у которых геометрический центр совпадает с электрическим, у сложных ионов возможно их смещение, что должно усложнить задачу. Возможны и другие причины отличия рассчитанных величин от их экспериментальных аналогов.

Анализ различных вариантов вычислений показал, что если последнее слагаемое уравнения (26) заменить на член am^2 , где a – второй подгоночный коэффициент, то это уравнение превращается в формулу, способную описывать свойства электролитов со сложными ионами:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{0.89565 z_+ z_- q}{(v_+ + v_-)^{2/3}} m^{1/3} + bm + am^2. \quad (31)$$

В литературе известно использование характеристики am^2 , появление которой обычно объясняют зависимостью эффективного диаметра наибольшего сближения ионов от концентрации раствора. Автором настоящей работы была показана возможность описания с помощью уравнения (31) свойств ацетатов, нитратов, перхлоратов, роданидов щелочных и щелочно-земельных элементов и солей Pb и Zn. Галогениды переходных металлов (Fe, Mn) также лучше описываются формулой (31) по сравнению с формулой (26).

В табл. 7 в качестве примера приведены результаты расчета величин $\gamma_{\pm}$ и ψ для растворов CH_3COORb и $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, где они сравниваются с экспериментальными данными этих коэффициентов.

Многообразие сил взаимодействия между частицами растворов сильных электролитов затрудняет строгое решение задачи описания их свойств. Любой аппроксимационный подход требует всестороннего анализа его эффективности. Вследствие этого решение задачи, рассмотренное

в настоящей работе, вылилось в комплекс уравнений, который был подвергнут всесторонней проверке его практической значимости. Выше уже была проанализирована эффективность описания двух термодинамических свойств: $\gamma_{\pm}$ и ψ . Помимо этого, была рассмотрена возможность описания активности воды в растворах 1,1-типа [31] и электролитов любого типа [32].

Возможность описания температурной зависимости $\gamma_{\pm}$ была проверена нами для водных растворов 1,1-электролитов [33] при подстановке в уравнение (25) значений ϵ и T , а также использования алгоритма изменения d_0 в форме

$$\frac{d_{0,T} - r_0}{d_{0,298} - r_0} = \frac{\epsilon_T}{\epsilon_{298}},$$

где r_0 — сумма кристаллохимических радиусов электролита.

Описание коэффициентов активности электролитов в неводных средах представляет сложную самостоятельную задачу и требует отдельного фундаментального исследования. Здесь покажем лишь пригодность предложенного уравнения для 1,1-зарядных электролитов.

Разделим растворители на две группы, для одной из которых диэлектрическая проницаемость больше или равна диэлектрической проницаемости воды, а для другой меньше ее. В первом случае остается в силе уравнение (25), которое для расчетов $\gamma_{\pm}$ в растворах 1,1-электролитов при 298.15 К можно трансформировать к виду:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{44.15}{\epsilon} m^{1/3} + \frac{0.7497}{\epsilon} \left(d_{0,\epsilon}^2 - \frac{\Phi}{d_{0,\epsilon}} \right) m + \frac{0.09304}{\epsilon} \Phi m^{4/3}. \quad (32)$$

Для растворителей с $\epsilon < 78.25$ вместо соотношения (16) для $\bar{F}$ следует воспользоваться равенством: $\bar{F} = 1/4q$. В соответствии с этим формула для расчета $\gamma_{\pm}$ приобретает вид:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{62.44}{\epsilon} m^{1/3} + \frac{1.060}{\epsilon} \left(d_{0,\epsilon}^2 - \frac{\Phi}{d_{0,\epsilon}} \right) m + \frac{0.1316\Phi}{\epsilon} m^{4/3}. \quad (33)$$

В табл. 8 приведен пример описания с помощью уравнения (33) параметра $\gamma_{\pm}$ для HCl в метаноле ($\epsilon = 32.61$). Там же для сравнения указаны опытные величины коэффициентов активности.

Для прогноза коэффициентов активности в неводных средах необходима информация о величинах $d_{0,\epsilon}$. В ряде случаев она может быть полу-

Таблица 8. Сравнение результатов расчета $\gamma_{\pm}$ растворов HCl в метаноле с опытными данными [34] ($d_0 = 4.0833 \text{ \AA}$, $\Phi = 2.99 \text{ \AA}^3$)

m	Расчет	Опыт	m	Расчет	Опыт
0.001	0.826	0.839	0.2	0.363	0.374
0.002	0.786	0.804	0.3	0.325	0.338
0.005	0.723	0.744	0.4	0.301	0.312
0.01	0.665	0.691	0.5	0.285	0.289
0.05	0.507	0.514	0.6	0.273	0.272
0.1	0.433	0.440			

Таблица 9. Сравнение рассчитанных и опытных данных $\gamma_{\pm}$ в растворах CsCl и NaCl в формамиде

m	Расчет	Опыт [35]	Расчет	Опыт [35]	m	Расчет	Опыт [35] ([36])
	CsCl, $d_{0,\epsilon} = 2.1543 \text{ \AA}$, $\Phi = 6.30 \text{ \AA}^3$		NaCl, $d_{0,\epsilon} = 5.1090 \text{ \AA}$, $\Phi = 3.37 \text{ \AA}^3$			CsCl (NaCl)	
0.03	0.883	0.901	—	—	0.3	0.767 (0.805)	0.763 (0.804)
0.047	—	—	0.872	0.883	0.4	— (0.797)	— (0.795)
0.05	0.863	0.865	—	—	0.5	0.732 (0.793)	0.727 (0.798)
0.06	0.855	0.856	0.863	0.869	0.6	0.719 (—)	0.726 (—)
0.07	0.848	0.853	0.858	0.863	0.7	0.707 (—)	0.694 (—)
0.08	0.842	0.843	0.853	0.857			
0.1	0.831	0.832	0.844	0.845			
0.2	0.792	0.791	0.818	0.813			

чена при использовании аналогичных характеристик в водном растворе и соотношения

$$\frac{d_{0,\epsilon} - r_0}{d_{0,\text{H}_2\text{O}} - r_0} = \frac{\epsilon}{78.25}. \quad (34)$$

В табл. 9 представлены результаты расчета $\gamma_{\pm}$ для растворов CsCl и NaCl в формамиде ($\epsilon = 109.6$), осуществленного вообще без подгоночных коэффициентов при использовании формул (32), (34) и указанной в [25] связи величин d_0 для воды с параметром r_0 .

Описание коэффициентов активности в смешанных растворах на основании параметров, характеризующих индивидуальные свойства электролитов, представляет интерес как с практической, так и теоретической точки зрения. Число сочетаний при образовании возможных смесей безгранично велико по сравнению с набором индивидуальных компонентов, поэтому решение такой задачи позволяет получить информацию о

Таблица 10. Сравнение рассчитанных и опытных [43] значений ψ для различных систем при 298 К

Система	$m_{\text{общ}}$	x_1	x_2	x_3	ψ	
					Расчет	Опыт
LiCl(1)–NaCl(2)–KCl(3)	2.8950	1/3	1/3	1/3	1.0555	1.0553
LiCl(1)–NaCl(2)–CsCl(3)	4.7102	0.3256	0.3244	0.3500	1.1070	1.1045
LiCl(1)–NaCl(2)–CsCl(3)	5.2325	0.3256	0.3244	0.3500	1.1376	1.1359
LiCl(1)–NaCl(2)–BaCl ₂ (3)	1.6622	0.4293	0.4279	0.2374	1.0329	1.0295
LiCl(1)–NaCl(2)–BaCl ₂ (3)	2.4802	0.4293	0.4279	0.2374	1.1268	1.1215
LiCl(1)–NaCl(2)–BaCl ₂ (3)	2.5646	0.4293	0.4279	0.2374	1.1369	1.1337

Примечание. Значения d_0 и Φ для исследованных соединений приведены ниже:

Соединение	LiCl	NaCl	KCl	CsCl	BaCl ₂
$d_0, \text{\AA}$	5.975	4.184	3.130	2.539	4.220
$\Phi, \text{\AA}^3$	2.99	3.37	4.29	6.30	7.17

смешанных растворах без проведения сложных экспериментов и особо сложных расчетов.

С другой стороны, распространение метода описания свойств индивидуальных растворов на смешанные с использованием той или иной формы закона аддитивности является дополнительной проверкой предлагаемого метода.

Способ описания $\gamma_{\pm}$ в бинарной смеси 1,1-электролитов был рассмотрен нами в работе [37]. Основная идея вывода уравнения состояла в представлении избыточной энергии Гельмгольца бинарной смеси в виде суммы мольно-объемных вкладов соответствующих энергий отдельных компонентов. Было показано, что при определенных упрощающих условиях правило Харнеда вытекает из предложенного в [37] уравнения, и дан способ оценки коэффициентов Харнеда.

Описание $\gamma_{\pm}$ в бинарной смеси электролитов любого типа рассмотрено в [38], где идея аддитивности использована по отношению к основным параметрам, характеризующим электролит: d_0 , Φ , q .

Возможность описания активности воды в бинарной смеси электролитов проиллюстрирована в работах [39] и [40]. В [41] дан вывод уравнения, описывающего поведение $\gamma_{\pm}$ в смеси любого типа электролитов с любым числом компонентов. Решение задачи описания активности воды в многокомпонентной смеси электролитов представлено в [42].

Возможность описания $\gamma_{\pm}$ и a_w в многокомпонентной смеси была проверена на системах из трех электролитов. В качестве примера в табл. 10 приведены результаты расчета величин ψ ,

выполненного на основании уравнения, которое при 298 К имеет вид

$$\psi - 1 = Q^{3/2} \left[-\frac{0.4478m^{1/3}}{(\sum x_i v_i)^{5/3}} + \frac{0.0095806}{\sum x_i v_i} \times \right. \\ \left. \times \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0} \right) m + \frac{0.0010787\Phi}{(\sum x_i v_i)^{2/3}} m^{4/3} \right],$$

где x_i – мольная, а y_i – мольно-объемная доли, v_i – число частиц в формульном составе электролита,

$$Q = \sum x_i q_i^2, \quad d_0^2 = \sum d_{0i}^2 y_i, \quad \Phi = \sum \Phi_i y_i.$$

Материал, представленный выше в цитируемых статьях, позволяет считать, что предлагаемый вариант решения задачи действительно отражает свойства растворов сильных электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Milner S. // *Phyl. Mag.* 1912. V. 23. P. 551; 1913. V. 25. P. 742; 1918. V. 35. P. 214, 352.
2. Debye P., Hückel E. // *Physik. Z.* 1923. B. 24. S. 185.
3. Debye P. // *Ibid.* 1924. B. 25. S. 97.
4. Noyes A.A., Falk K.G. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1910. V. 32. P. 1011.
5. Lewis G.N., Randall M. // *Ibid.* 1921. V. 43. P. 1112.
6. Ghosh J.C. // *J. Chem. Soc.* 1918. V. 113. P. 449, 707; 1920. V. 117. P. 823, 1390.
7. Ghosh J.C. // *Trans. Faraday Soc.* 1919. V. 15. P. 154.
8. Bjerrum N. // *Z. Electrochem.* 1918. B. 24. S. 321.
9. Bjerrum N. // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1920. B. 109. S. 275.
10. Fowler R.H. // *Trans. Faraday Soc.* 1927. V. 23. P. 434.
11. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. *Статистическая термодинамика*. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. С. 397.
12. Kirkwood J.K. // *Chem. Rev.* 1936. V. 19. P. 275.

13. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.
14. Гуриков Ю.В. // Журн. структур. химии. 1962. Т. 3. С. 10.
15. Frank H.S., Thompson P.T. // The Structure of Electrolytic Solution. N.Y., 1959. P. 113. Цит. по: Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. С. 486.
16. Glueckauf E. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1969. V. 310. P. 449.
17. Murphy G.W. // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. Pt 2. 1982. V. 78. P. 881.
18. Bahe L.W. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 1062, 1608.
19. Scatchard G. // Chem. Rev. 1936. V. 19. P. 309.
20. Card D.N., Valleau J.P. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 6232.
21. Стиллинджер Ф. Строение расплавленных солей / Под ред. Е.А. Укше. М.: Мир, 1966. С. 118.
22. Van Rysseberghe P., Eisenberg S. // J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. P. 3030; 1940. V. 62. P. 451.
23. Triolo R., Blum L., Floriano M.A. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 1368.
24. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. С. 95.
25. Кузнецова Е.М. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 1523.
26. Кузнецова Е.М. // Там же. 1986. Т. 60. С. 2227.
27. Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Т. 1. С. 385.
28. Вознесенская И.Е. // Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. С. 172.
29. Кузнецова Е.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2222.
30. Кузнецова Е.М. // Там же. 1992. Т. 66. С. 1648.
31. Кузнецова Е.М., Дакар Г.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. С. 27.
32. Кузнецова Е.М., Дакар Г.М. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 494.
33. Кузнецова Е.М. // Там же. 1984. Т. 58. С. 1525.
34. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3. С. 608.
35. Поваров Ю.М., Кесслер Ю.М., Горбанев А.И., Сафонова И.В. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 155. С. 1411.
36. Поваров Ю.М., Кесслер Ю.М., Горбанев А.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. № 10. С. 1895.
37. Кузнецова Е.М. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2221.
38. Кузнецова Е.М., Дакар Г.М. // Там же. 1986. Т. 60. С. 2987.
39. Кузнецова Е.М., Дакар Г.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. С. 252.
40. Кузнецова Е.М., Дакар Г.М. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 2992.
41. Кузнецова Е.М., Дакар Г.М. // Там же. 1986. Т. 60. С. 1528.
42. Кузнецова Е.М., Дакар Г.М. // Там же. 1986. Т. 60. С. 2322.
43. Reilly P.J., Wood R.H., Robinson R.A. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 1310.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:532.7:546.562

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ CuCl_2 В СМЕШАННЫХ ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 1993 г. С. В. Михеев, В. А. Шарнин, В. А. Шорманов

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию 06.02.92 г.

Калориметрическим методом впервые измерены интегральные тепловые эффекты растворения хлорида меди(II) в водно-диметилсульфоксидных растворителях во всем интервале составов смешанного растворителя при 298.15 К и концентрации электролита 8.9×10^{-4} - 7.9×10^{-3} моль/кг. Экстраполяцией на бесконечное разведение получены стандартные значения изменения энтальпии при растворении электролита. С использованием литературных данных проведено деление суммарных термодинамических характеристик сольватации стехиометрических смесей ионов на ионные составляющие и рассчитаны изменения энтропии процесса. Проведено сравнение энтальпийных характеристик сольватации ионов меди(II) в растворе с данными для других ионов. Рассмотрены причины увеличения стабилизации ионов меди(II) при переходе от воды к смешанному растворителю. Проанализировано изменение вкладов энтальпийной и энтропийной составляющих.

Данные по энтальпиям сольватации ионов переходных металлов представляют интерес не только для теории сольватации ионов, но и для анализа изменений термодинамических характеристик реакций комплексообразования с их участием.

В настоящее время накоплен значительный материал по термодинамике сольватации ионов никеля(II) в различных средах [1 - 6]. Термодинамика сольватации ионов меди(II) в водно-органических растворителях практически не изучена. Известна лишь публикация [7], посвященная изу-

чению свободных энергий ΔG переноса ионов Na(I) , Ag(I) и Cu(II) из воды в ее смеси с диметилсульфоксидом (ДМСО) и ацетонитрилом.

В данной работе были измерены интегральные тепловые эффекты растворения CuCl_2 в водно-диметилсульфоксидных растворителях во всем интервале составов смешанного растворителя при 298.15 К. Область концентраций электролита составляла 8.9×10^{-4} - 7.9×10^{-3} моль/кг растворителя. Измерения проводили на микрокалориметре переменной температуры с изотермической оболочкой, основные конструкционные элементы которого аналогичны приведенным в работе [2]. Температуру в изотермической оболочке поддерживали автоматически с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-2 с точностью 0.003 К.

Используемый в работе кристаллогидрат $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки "х. ч." обезжизняли прокаливанием при 150°C [8] и запаивали в стеклянные ампулы в условиях, исключающих контакт с влажной воздушной средой. Результаты титрования этилендиаминтетраацетатом натрия (ЭДТА) показали, что содержание меди(II) в пересчете на CuCl_2 составляет 99.8%. Диметилсульфоксид марки "х. ч." очищали тройной вакуумной перегонкой и вымораживанием. Выбор такого метода очистки обоснован в работе [9]. Титрование по методу Фишера показало, что содержание воды в растворителе не превышает 0.15% (это учитывалось при приготовлении растворов).

Известно, что в водных растворах ионы меди(II) склонны к образованию гидроксокомплексов, а также комплексов с ионами хлора [10]. Расчеты показали, что в выбранном интервале concentra-

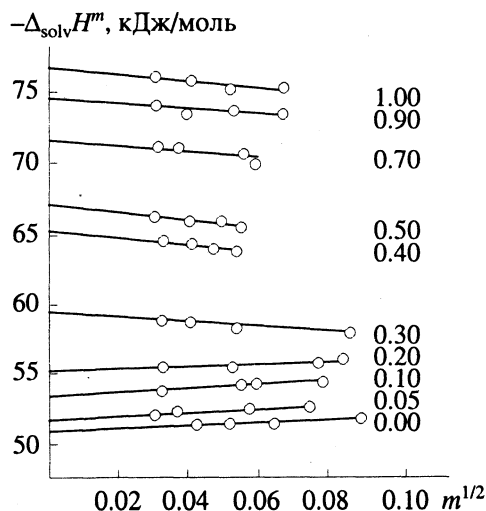


Рис. 1. Интегральные тепловые эффекты растворения CuCl_2 в водных растворах ДМСО в зависимости от его концентрации (цифрами обозначены мольные доли ДМСО).

Таблица 1. Интегральные тепловые эффекты растворения CuCl_2 в водных растворах диметилсульфоксида при 298.15 К (x – мол. доли ДМСО)

$\rho_{\text{соли}} \times 10^5$, кг	$m \times 10^3$, моль/кг	$-\Delta_{\text{sol}} H^m \pm 0.1^*$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{sol}} H^\circ \pm 0.3^*$, кДж/моль	$\rho_{\text{соли}} \times 10^5$, кг	$m \times 10^3$, моль/кг	$-\Delta_{\text{sol}} H^m \pm 0.1^*$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{sol}} H^\circ \pm 0.3^*$, кДж/моль
$x = 0.00$				$x = 0.40$			
2.435	1.758	51.40	50.9	1.665	1.057	64.42	65.3
3.690	2.584	51.42		2.685	1.665	64.25	
5.980	4.107	51.48		3.460	2.181	64.08	
10.525	7.894	51.88		4.480	2.822	63.88	
$x = 0.05$				$x = 0.50$			
1.345	0.907	52.00	51.5	1.455	0.912	66.18	67.0
2.075	1.373	52.26		2.640	1.645	65.72	
4.935	3.209	52.49		4.000	2.448	65.73	
8.215	5.427	52.61		4.750	2.976	65.42	
$x = 0.10$				$x = 0.70$			
1.450	0.918	53.88	53.4	1.450	0.907	71.16	72.2
4.555	2.973	54.25		2.180	1.344	71.00	
5.240	3.424	54.33		4.090	2.551	70.70	
9.370	6.167	54.62		5.550	3.483	70.11	
$x = 0.20$				$x = 0.90$			
1.630	1.019	55.62	55.2	1.515	0.962	74.23	74.6
4.220	2.703	55.58		2.430	1.502	73.92	
9.435	5.979	55.87		4.435	2.784	73.82	
10.905	7.001	56.12		7.085	4.454	73.60	
$x = 0.30$				$x = 1.00$			
1.675	1.049	58.89	59.3	1.395	0.889	76.15	76.7
2.690	1.648	58.78		2.585	1.642	75.97	
4.525	2.854	58.43		4.210	2.672	75.52	
11.360	7.354	58.10		6.770	4.398	75.51	

* Погрешности приведены в виде среднеквадратичного отклонения при доверительной вероятности 0.95.

ций электролита доля хлоридных комплексов не превышает 0.5%. Дополнительные измерения теплот растворения CuCl_2 в нейтральных и подкисленных (рН 3) растворах для двух составов смешанного растворителя (мольная доля ДМСО составляла 0.0 и 0.5) дали результаты, совпадающие в пределах экспериментальной погрешности и указывающие на незначительность вклада соль-волиза в тепловой эффект растворения. Поэтому при определении интегральных тепловых эффектов доля побочных процессов не учитывалась.

Результаты измерений представлены в табл. 1. Стандартные значения изменений энтальпий при растворении электролита находили экстраполяцией прямолинейных зависимостей вида $-\Delta_{\text{sol}} H^m = f(m^{1/2})$ к бесконечному разведению. Характер зависимостей (рис. 1), очевидно, обусловлен изменением взаимодействия между ионами и молекулами растворителя из-за изменения диэлектрической проницаемости среды и изменением вза-

имодействия между молекулами растворителя при увеличении содержания ДМСО. Причем при концентрации ДМСО около 0.25 мол. доли концентрационные зависимости интегральных теплот растворения CuCl_2 изменяют знак наклона.

С использованием литературных данных [11] проведено деление суммарных термодинамических характеристик на ионные составляющие. Результаты представлены на рис. 2 в виде энтальпий переноса вместе с данными для других ионов [3, 4]. Как видим, в случае катионов наблюдаются небольшие максимумы при содержании ДМСО около 0.10 мол. доли, которые обнаружены и в ряде других водно-органических растворителей, например, в диметилацетамиде и ацетоне для ионов Ag(I) и Ni(II) . Однако в дальнейшем значения $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{trf}}^\circ$ становятся отрицательными. В большей степени это относится к двухзарядным легко поляризуемым ионам Ni(II) и Cu(II) по сравнению с ионом Na(I) . Совпадение энтальпий переноса

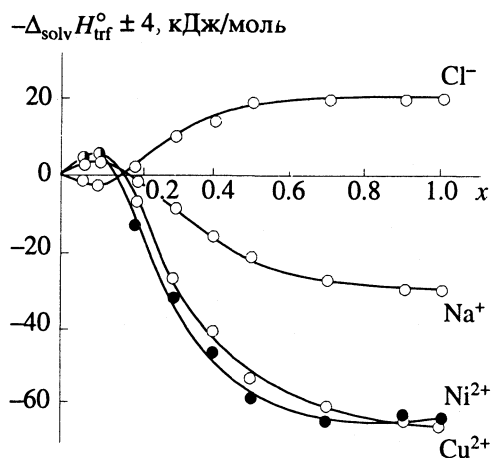


Рис. 2. Энтальпии переноса ионов меди(II), никеля(II) [4], натрия [3] и хлора [3] из воды в водные растворы ДМСО в зависимости от его концентрации.

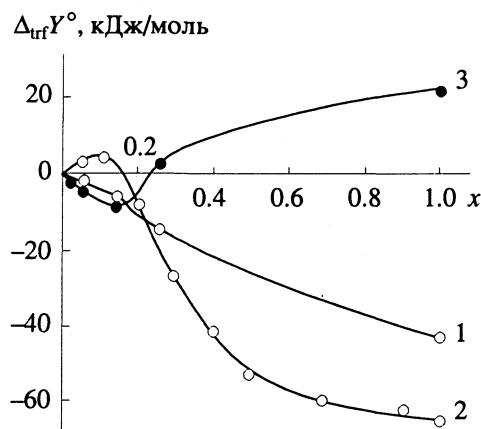


Рис. 3. Термодинамика переноса иона меди(II) из воды в водно-диметилсульфоксидные растворители: 1 — $\Delta_{trf} G^0$ [7], 2 — $\Delta_{trf} H^0$, 3 — $-T\Delta_{trf} S^0$.

ионов Ni(II) и Cu(II), на наш взгляд, обусловлено близостью потенциалов ионизации атомов, их ионных радиусов [12], а также других характеристик, ответственных за энергетику сольватации ионов.

В работе [7] опубликованы данные по свободным энергиям переноса иона Cu(II) из воды в водно-диметилсульфоксидные растворители, полученные методом полярографии. Сочетание их с результатами нашей работы позволяет провести полный термодинамический анализ сольватации иона меди(II) в воде, ДМСО и их смесях. Из рис. 3 видно, что во всей области составов ион меди(II) энтальпийно стабилизирован и энергетические изменения в растворе вносят наибольший вклад в увеличение сольватации иона при переходе от воды к водно-диметилсульфоксидному растворителю, что согласуется с увеличением основности смешанного растворителя и уменьшением затрат энергии на образование полости [13, 14]. В чистом ДМСО изменение энтропии компенсирует лишь около половины энтальпийного вклада в изменение полной энергии сольватации иона. Положительные значения $\Delta_{trf} S_{Cu(II)}^0$ при концентрации менее 0.2 мол. доли позволяют связать экстремальное изменение энтальпии сольватации со структурными изменениями в растворе, на что указывают и другие авторы [15, 16], хотя это мнение и не бесспорно [17].

Отсутствие горизонтальных участков на кривых $T\Delta_{trf} S_{Cu(II)}^0 = f(x_{ДМСО})$ и $\Delta_{trf} H_{Cu(II)}^0 = f(x_{ДМСО})$ свидетельствует о том, что процесс пересольватации ионов меди(II) происходит постепенно и продолжается во всей области составов смешанного растворителя. В этом состоит незначительное отличие поведения иона меди(II) от иона никеля(II).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Координац. химия. 1983. Т. 11. № 5. С. 666.
2. Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. № 5. С. 679.
3. Шорманов В.А., Пятачков А.А., Крестов Г.А. // Там же. 1982. Т. 25. № 9. С. 1085.
4. Гусев В.Д., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 10. С. 2499.
5. Пухов С.Н., Шорманов В.А., Крестов Г.А. и др. // Координац. химия. 1984. Т. 10. № 6. С. 840.
6. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А. и др. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2475.
7. Singh P., MacLeod I.D., Parker A.J. // J. Solut. Chem. 1982. V. 11. No. 7. P. 495.
8. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. М.: Госхимиздат, 1955. С. 355.
9. Нищенков А.В. Влияние водно-диметилсульфоксидного растворителя на комплексообразование никеля(II) с этилендиамином и аммиаком и кислотную диссоциацию протонированных лигандов: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1986.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. С. 246.
11. Fuchs P., Hagan C.P. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. No. 14. P. 1797.
12. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. С. 277.
13. Cox B.G., Natarajan R.G. // Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. V. 75. Pt. 1. P. 1780.
14. Fuchs R., Jones J.R. // Anal. Calorim. 1977. V. 4. P. 227.
15. De Visser C., Somsen G. // Z. Phys. Chem. N. F. 1974. No. 2. S. 159.
16. Кесслер Ю.М., Груба В.Д., Братишко Р.Х. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. № 1. С. 1368.
17. Шахпаронов М.И., Галиярова Н.М. // Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1980. Вып. 4. С. 75.

УДК 669.017.11:541.122

ПРИРОДА БИНАРНЫХ АЗЕОТРОПОВ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ
ОПИСАНИЕ ДИАГРАММ ИХ КИПЕНИЯ

© 1993 г. М. В. Васильев

Поступила в редакцию 06.07.92 г.

Проведено сопоставление диаграмм плавкости с эвтектикой и диаграмм кипения с азеотропом для бинарных систем. Показано, что аналогичная геометрическая форма кривых фазового равновесия на указанных диаграммах позволяет применять ранее полученные типовые уравнения автора для аналитического описания кривых фазового равновесия на диаграммах кипения, рассматривать по аналогии с эвтектическими сплавами вопросы о природе азеотропов. Предложены уравнения для приближенного расчета состава азеотропов и приведены примеры их применения. С помощью типовых уравнений получены конкретизированные уравнения кривых фазового равновесия для систем бензол–пропанол-2 и ацетон–хлороформ, построены диаграммы кипения для указанных систем с использованием ограниченной экспериментальной информации.

Разработка теории растворов и решение многих технологических задач связаны с анализом и расчетом фазовых равновесий, с использованием диаграмм состояния, отображающих в геометрической форме особенности взаимодействия компонентов рассматриваемых систем [1]. К числу многочисленных и практически важных систем относятся бинарные системы, компоненты которых образуют диаграммы состояния с эвтектикой и азеотропами [2, 3].

Фазовые диаграммы в координатах “температура плавления–состав” (диаграммы плавкости) и в координатах “температура кипения–состав” (диаграммы кипения) имеют аналогичную геометрическую форму. В связи с этим все типовые уравнения, полученные ранее [4] для аналитического описания кривых фазового равновесия на диаграммах плавкости, в полной мере применимы и для диаграмм кипения. Кроме того, аналогичная геометрическая форма указанных диаграмм позволяет провести определенную аналогию и при рассмотрении вопросов, связанных с анализом фазовых превращений, природой образующихся фаз и других структурных составляющих.

На рис. 1 представлен фрагмент рядов диаграмм плавкости [5], относящийся к системам с эвтектикой. Указанный фрагмент характеризует переход от систем А–В с простой эвтектикой (рис. 1, диаграмма 1), когда фазами, образующими эвтектику, являются практически чистые компоненты А и В (их незначительная взаимная растворимость в твердом состоянии здесь не учитывается), к системам с эвтектикой и ограниченными твердыми растворами (α , β) разной протяженности (рис. 1, диаграммы 2–4), а затем к диаграмме плавкости с минимумом (рис. 1, диаграмма 6), т.е. к диаграмме с гомозэвтектикой, когда ограниченные твер-

дые растворы α и β , образующие эвтектику, имеют одинаковый состав. В такой же геометрической форме может быть представлен и переход от диаграмм кипения с простым гетероазеотропом к диаграмме кипения с минимумом. Здесь минимальный гетероазеотроп трансформируется в минимальный гомоазеотроп, когда образующие его жидкие растворы α и β становятся одинаковыми по составу. При этом все наименования, принятые на диаграммах плавкости (температуры плавления компонентов А и В, кривые ликвидуса и солидуса, кривые растворимости для твердых фаз), заменяются соответственно другими наименованиями-аналогами (температуры кипения компонентов А и В, кривые пара и жидкости, кривые растворимости для жидких фаз). Представляется, что природа минимального гетероазеотропа аналогична природе эвтектики [6]. Аналогами твердых фаз эвтектики являются здесь жидкие блоки одноименных и разноименных молекул или блоки ограниченных жидких растворов на их основе.

Минимальный гетероазеотроп – это адгезионная смесь чередующихся блоков двух жидких фаз, имеющая в данной системе (при $p = \text{const}$) постоянный состав и минимальную температуру кипения. В зоне контакта блоков действуют адгезионные связи. В соответствии с приведенным определением минимальный гетероазеотроп можно рассматривать как особый вид адгезионной эмульсии.

Продолжая аналогию с эвтектикой [6], представляется возможным объяснить основные особенности минимальных гетероазеотропов. Причиной минимальной температуры кипения рассматриваемых азеотропов (в данной системе) является экзотермический эффект перехода от физической адгезии к более сильной стадии адге-

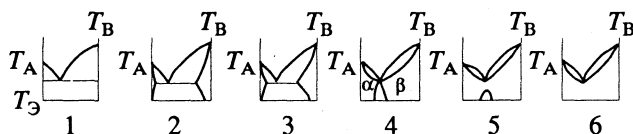


Рис. 1. Фрагмент рядов диаграмм плавкости с эвтектикой и минимумом.

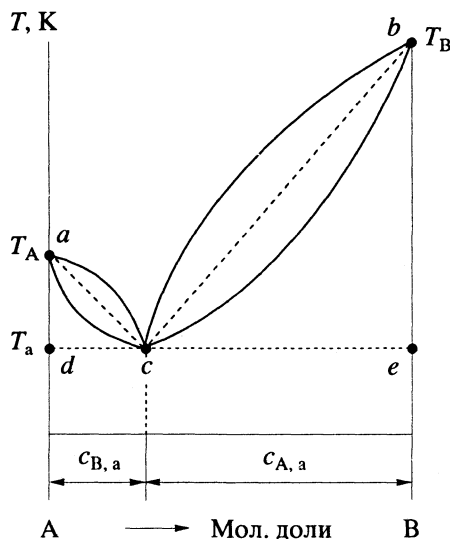


Рис. 2. Графическая интерпретация уравнения (4).



Рис. 3. Диаграмма кипения системы бензол (А)–пропанол-2 (В).

зии (химической или промежуточной) в зоне контакта разноименных блоков при нагреве до азеотропной температуры T_a . В процессе нагрева до T_a подводится энергия активации, обеспечивающая реализацию такого перехода. Непрерывное подведение теплоты в процессе нагрева в

сочетании с дополнительным экзотермическим эффектом указанного перехода обеспечивает начало кипения (разрушения исходных жидких молекулярных блоков) при температуре T_a ниже температур кипения чистых компонентов (T_A и T_B). С момента образования паровой фазы двухкомпонентная система становится трехфазной. Согласно правилу фаз, она становится невариантной (при $p = \text{const}$), и процесс кипения происходит при постоянной температуре T_a . В случае минимального гомоазеотропа, как указывалось ранее, две жидкие фазы α и β имеют одинаковый состав.

Дополнительный экзотермический эффект указанного выше перехода компенсирует дефицитную долевую энтальпию каждого из компонентов. Под дефицитной долевой энтальпией понимается изменение энтальпии при нагреве молярной доли соответствующего компонента от азеотропной температуры T_a до температуры кипения чистого компонента. При этом (как и для систем с эвтектикой) дефицитные долевые энтальпии компонентов А и В равны между собой:

$$c_{A,a} \bar{C}_{p,A}^* (T_A - T_a) = c_{B,a} \bar{C}_{p,B}^* (T_B - T_a), \quad (1)$$

где $c_{A,a}$ и $c_{B,a}$ – молярные доли компонентов А и В в азеотропе; $\bar{C}_{p,A}^*$ и $\bar{C}_{p,B}^*$ – средние молярные теплоемкости жидких компонентов А и В в интервале температур от T_a до температуры кипения соответствующего компонента (T_A и T_B).

В уравнении (1) параметры $\bar{C}_{p,A}^*$, $\bar{C}_{p,B}^*$, T_a , T_A , T_B являются постоянными величинами для данной системы. В связи с этим должны быть постоянными и параметры $c_{A,a}$ и $c_{B,a}$, т.е. азеотроп должен иметь постоянный состав для данной системы (при $p = \text{const}$).

Из уравнения (1) находим соотношение для расчета состава минимального азеотропа:

$$\frac{c_{A,a}}{c_{B,a}} = \frac{\bar{C}_{p,B}^* (T_B - T_a)}{\bar{C}_{p,A}^* (T_A - T_a)}. \quad (2)$$

В тех случаях, когда известна температурная зависимость истинных молярных теплоемкостей жидких компонентов, вместо уравнения (2) получаем:

$$\frac{c_{A,a}}{c_{B,a}} = \frac{\int_{T_a}^{T_B} \bar{C}_{p,B}^* dT}{\int_{T_a}^{T_A} \bar{C}_{p,A}^* dT}. \quad (3)$$

В системах с близкими значениями молярных теплоемкостей компонентов величину отношения $\bar{C}_{p,B}^* / \bar{C}_{p,A}^*$ в уравнении (2) можно принять равной единице, и тогда получаем весьма простое

приближенное уравнение для расчета состава азеотропа по известной азеотропной температуре T_a :

$$c_{A,a}/c_{B,a} = (T_B - T_a)/(T_a - T_A). \quad (4)$$

Графическая интерпретация уравнения (4) представлена на рис. 2. Уравнение (4) отвечает приближенному правилу подобия треугольников азеотропного переохлаждения, аналогичному правилу подобия треугольников эвтектического переохлаждения [7]. В качестве примера рассмотрим расчеты для системы бензол (А)–пропанол-2 (В), используя известные экспериментальные данные [9]: $T_A = 353.09$ К; $T_B = 355.36$ К; $T_a = 344.6$ К. Расчет по уравнению (4) получаем величину $c_{B,a} = 0.441$ мол. доли, а экспериментальное значение $c_{B,a} = 0.384$ мол. доли. Разница между расчетным и экспериментальными значениями составляет $\Delta c_{B,a} = 0.057$ мол. доли. Температурная зависимость молярной теплоемкости жидкого бензола выражается уравнением [10]:

$$C_{p,A}^{\text{ж}} [\text{Дж}/(\text{моль К})] = 4.184(14.22 + 60.95 \times 10^{-3}T). \quad (5)$$

Для жидкого пропанола-2 в справочнике [10] указана только стандартная величина $C_{p,B}^0(298 \text{ К}) = 163.176$ Дж/(моль К). Расчет по уравнению (3) получаем величину $c_{B,a} = 0.418$ мол. доли и $\Delta c_{B,a} = 0.034$ мол. доли. В обоих случаях величина $\Delta c_{B,a}$ находится в пределах возможной погрешности экспериментальных данных. В табл. 1 приведены результаты расчетов $c_{B,a}$ по уравнению (4) и соответствующие экспериментальные данные для ряда систем с минимальным азеотропом. При оценке точности расчетов необходимо учитывать, что в системах с минимальным гомоазеотропом кривая жидкости обычно имеет весьма плоский топологический минимум и это затрудняет точное определение положения азеотропной точки.

Выше было указано, что для аналитического описания кривых фазового равновесия на диаграммах кипения можно применять ранее полученные типовые уравнения [4]. В качестве примера рассмотрим аналитическое описание кривых фазового равновесия на диаграмме кипения системы бензол (А)–пропанол-2 (В) с использованием ограниченных экспериментальных данных, приведенных в табличной форме [9]. Кривые 1 - 4 на этой диаграмме (рис. 3) получены по известной методике [4] с помощью типовых уравнений, а экспериментальные данные отмечены точками.

Кривые 1 и 2 рассматриваются как правые нисходящие кривые. Уравнения указанных

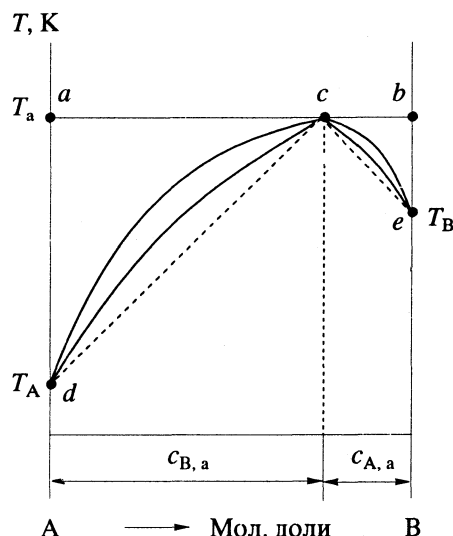


Рис. 4. Графическая интерпретация уравнения (10).

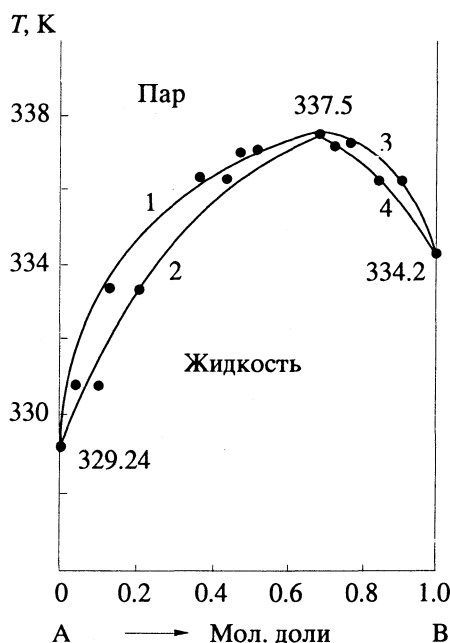


Рис. 5. Диаграмма кипения системы ацетон (А)–хлороформ (В).

кривых имеют следующий конкретизированный вид:

$$T = 353.09 - 14.276 = c_B^{0.543}, S_T = 0.08; \quad (6)$$

$$T = 353.09 - 9.307 = c_B^{0.096}, S_T = 0.04. \quad (7)$$

После каждого уравнения указаны остаточные среднеквадратичные ошибки (S_T), свидетельствующие о том, что расчетные величины хорошо согласуются с известными экспериментальными данными. Полученные уравнения позволяют производить прогнозирующие расчеты в интервале концентраций от 0 до $c_{B,a}$.

Таблица 1. Сравнение результатов расчета $c_{B,a}$ по уравнению (4) с экспериментальными данными [9 - 12]

Система А-В	$c_{B,a}$, мол. доли		$\Delta c_{B,a}$
	Расчет	Опыт	
Бензол-пропанол-2	0.441	0.384	0.057
Бензол-циклогексан	0.438	0.432	0.006
Вода-бутанол	0.226	0.244	0.018
Гексан-1-бутанол	0.020	0.034	0.014
Гептан-1-бутанол	0.161	0.229	0.068
Толуол-1-бутанол	0.295	0.326	0.031
Циклогексан-1-бутанол	0.019	0.112	0.093
Циклогексан-2-бутанол	0.167	0.200	0.033
Пентан-метанол	0.132	0.145	0.013
Вода-нитрометан	0.485	0.483	0.002
Ацетон-гептан	0.005	0.061	0.056
Бензол-ацетонитрил	0.452	0.495	0.043
Бензол-вода	0.264	0.300	0.036
Бензол-гептан	0.005	0.008	0.003
Бензол-1,2-дихлорэтан	0.028	0.123	0.095
Бензол-изобутиловый спирт	0.036	0.084	0.048
Метанол-бензол	0.227	0.208	0.019
2-Бутанол-вода	0.490	0.604	0.114
Нитрометан-1,4-диоксан	0.333	0.345	0.012
Циклогексан-уксусная кислота	0.018	0.028	0.010

Таблица 2. Сравнение результатов расчета $c_{B,a}$ по уравнению (10) с экспериментальными данными [9 - 12]

Система А-В	$c_{B,a}$, мол. доли		$\Delta c_{B,a}$
	Расчет	Опыт	
Ацетон-хлороформ	0.714	0.672	0.042
Бромоводород-вода	0.832	0.881	0.049
Иодоводород-вода	0.858	0.843	0.015
Хлорная кислота-вода	0.633	0.689	0.056
Хлороводород-вода	0.956	0.889	0.067
1-Бутанол-уксусная кислота	0.600	0.482	0.118
Метилацетат-хлороформ	0.683	0.675	0.008
Этилформиат-хлороформ	0.851	0.806	0.045
1,4-Диоксан-уксусная кислота	0.948	0.831	0.117
Пиридин-уксусная кислота	0.616	0.598	0.018

Кривые 3 и 4 рассматриваются как левые нисходящие кривые. Уравнения указанных кривых имеют следующий конкретизированный вид:

$$T = 355.36 - 15.747(1 - c_B)^{0.786}, S_T = 0.24; \quad (8)$$

$$T = 355.36 - 12.675(1 - c_B)^{0.338}, S_T = 0.39. \quad (9)$$

Полученные уравнения позволяют с приемлемой точностью аналитически описать экспериментальные данные и производить прогнозирующие расчеты в интервале концентраций от $c_{B,a}$ до 1.

Обратимся теперь к диаграммам кипения с топологическим максимумом, отвечающим максимальному азеотропу. В системах с таким азеотропом наблюдается отрицательное отклонение от идеальных растворов [3], что свидетельствует о значительной величине межмолекулярных связей. Поэтому максимальный азеотроп представляется возможным рассматривать как ассоциат, образующийся в результате взаимодействия разноименных молекул. Ассоциат занимает промежуточное положение между адгезионной смесью разноименных молекул и химическим соединением. В каждой системе при $p = \text{const}$ он имеет постоянный состав и максимальную температуру кипения. Однако при изменении давления эти параметры изменяются (в отличие от обычного химического соединения). Тенденция к образованию комплексов в таких системах отмечается в работе [3]. Ассоциат образует с компонентами А и В неограниченные жидкие растворы, что и определяет геометрический вид диаграмм кипения с максимумом. Обычно азеотропная точка на диаграмме кипения с максимальным азеотропом смещена в сторону высококипящего компонента или расположена близко к середине диаграммы.

Состав максимального азеотропа можно определить с помощью предлагаемого приближенного правила подобия треугольников азеотропного перенагрева (рис. 4). Из условия подобия треугольников acd и bce получаем следующее соотношение:

$$c_{A,a}/c_{B,a} = (T_a - T_B)/(T_a - T_A). \quad (10)$$

Уравнение (10) является аналитической формой правила подобия треугольников азеотропного перенагрева (по отношению к температурам кипения чистых компонентов). В качестве примера применения указанного правила рассмотрим расчет состава максимального азеотропа в системе ацетон (А)-хлороформ (В). На рис. 5 приведена диаграмма кипения для данной системы ($T_A = 329.24$ К; $T_B = 334.2$ К; $T_a = 337.5$ К). Расчет по уравнению (10) получаем величину $c_{B,a} = 0.714$ мол. доли, а экспериментальное значение $c_{B,a} = 0.672$ мол. доли [9]. Разница между расчетным и экспериментальными значениями составляет $\Delta c_{B,a} = 0.042$ мол. доли, что находится в пределах возможной погрешности экспериментальных данных, особенно учитывая весьма плоский топологический максимум на кривой пара.

В табл. 2 приведены результаты расчетов $c_{B,a}$ по уравнению (10) и соответствующие экспериментальные данные для ряда систем с максимальным азеотропом.

Аналитическое описание кривых фазового равновесия можно выполнить с помощью типовых уравнений [4] с использованием ограниченных экспериментальных данных, приведенных в табличной форме [9]. Конкретизированные уравнения кривых 1 - 4 имеют соответственно следующий вид:

$$T = 329.24 + 9.492c_B^{0.35}, \quad S_T = 0.71; \quad (11)$$

$$T = 329.24 + 10.49c_B^{0.601}, \quad S_T = 0.53; \quad (12)$$

$$T = 334.2 + 5.229(1 - c_B)^{0.413}, \quad S_T = 0.13; \quad (13)$$

$$T = 334.2 + 6.763(1 - c_B)^{0.644}, \quad S_T = 0.25. \quad (14)$$

С помощью уравнений (11) - (14) построены кривые фазового равновесия на диаграмме кипения системы ацетон (А)-хлороформ (В), представленной на рис. 5. Известные экспериментальные данные отмечены точками на указанной диаграмме кипения.

Аналогично с помощью типовых уравнений [4] может быть выполнено аналитическое описание кривых фазового равновесия для любых диаграмм кипения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев М.В. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 9. С. 2141.
2. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 431 с.
3. Свентославский В.В. Азеотропия и полиазеотропия. М.: Химия, 1968. 243 с.
4. Васильев М.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 1. С. 91.
5. Васильев М.В. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 4. С. 871.
6. Васильев М.В. // Там же. 1978. Т. 52. № 5. С. 1341.
7. Васильев М.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 3. С. 200.
8. Васильев М.В. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 9. С. 2170.
9. Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Богомольный А.М. Равновесие жидкость-пар: Справочник. Л.: Химия, 1987. 336 с.
10. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1974. 984 с.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
12. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.13

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВЛЕННОГО B_2O_3 , СОДЕРЖАЩЕГО CoO , NiO ИЛИ MoO_3

© 1993 г. И. Ю. Никитина, С. М. Балакин, Ю. П. Никитин, Н. А. Зайцева

Уральский политехнический институт, Екатеринбург

Поступила в редакцию 07.10.92 г.

Методом коаксиальных цилиндров изучена температурная зависимость вязкости расплавов оксида бора с оксидами кобальта, никеля и молибдена. Выявлено существование компенсационного эффекта, связывающего вязкость расплава и энергию активации вязкого течения.

В большинстве пирометаллургических процессов получения или обработки цветных металлов участвуют жидкие оксидные фазы (шлаки, флюсы). Их поведение по отношению к металлическим фазам определяется, в частности, вязкостью.

Большинство силикатных шлаковых систем экспериментально изучены достаточно хорошо. Однако в последнее время все более широкое применение находят расплавы, содержащие B_2O_3 . Несмотря на низкую температуру плавления, системы с его участием исследованы крайне ограниченно. Известна диаграмма состояния системы $CoO-B_2O_3$ [1], сведения же о системах $NiO-B_2O_3$ и $MoO_3-B_2O_3$ в литературе отсутствуют.

В связи с изложенным предпринята попытка изучить температурные зависимости вязкости упомянутых систем для того, чтобы в дальнейшем, используя метод диаграмм "плотность тока-потенциал", получить данные о коэффициентах диффузии ионов кобальта, никеля и молибдена в расплавленном B_2O_3 . Следует подчеркнуть, что из-за высокой степени полимеризации расплава B_2O_3 по изменению его вязкости с введением CoO , NiO либо MoO_3 уже можно судить о склонности этих оксидов к образованию комплексных анионов в расплавах.

Следует иметь в виду, что для диффузионных процессов растворения твердых фаз в боратных расплавах ранее [2] была обнаружена связь между скоростью (v) таких процессов и вязкостью (η) расплава в виде

$$v^2\eta = \text{const}, \quad (1)$$

которая, с одной стороны, свидетельствует о неприменимости к таким системам закона Стокса

$$D_i = \frac{kT}{6\pi r_i \eta}, \quad (2)$$

где D_i – коэффициент диффузии иона радиусом r_i , а с другой – позволяет утверждать, что справедливо соотношение вида

$$(D_i^{2/3})^2 \eta = \text{const}. \quad (3)$$

Анализ концентрационной зависимости вязкости выбранных систем требует учета того, что с составом может меняться координация бора: структура комплексных анионов с тройной координацией может заменяться структурой с четверной координацией. Обычно это определяет "борную аномалию" в эмалях и должно отражаться на вязкости расплава при температурах, близких к стеклованию расплава.

Исследуемые расплавы готовили из чистых препаратов B_2O_3 , а также MoO_3 или прокаленных CoO и NiO . Оксид бора предварительно расплавляли, нагревали до 1173 К и выдерживали в течение 3 - 4 ч для удаления основной массы H_2O , которая могла находиться в препарате. Измельченные CoO и NiO или MoO_3 в определенной пропорции смешивали в корундовом тигле и сплавляли при непрерывном перемешивании при температуре 1473 К в течение часа.

Одной из проблем при изучении транспортных свойств ионов молибдена в оксидном расплаве является контролируемое введение его в расплав. Оксид молибдена MoO_3 имеет специфические свойства. У него довольно низкая температура плавления (1068 К) и очень высокая упругость пара при повышенных температурах. Используя данные [3], оценили упругость пара MoO_3 в интервале температур 1073 - 1373 К, когда он должен находиться в жидком состоянии.

Естественно, что для MoO_3 , находящегося в расплаве, упругость его паров (p) существенно меньше в соответствии с законом

$$p = p^\circ a, \quad (4)$$

где p° – упругость пара над чистым веществом (табл. 1); a – активность вещества в жидкой фазе, поэтому его относительная нестабильность в

жидком состоянии не является основанием для нестабильности в бинарном сплаве. Учитывая высокую вязкость V_2O_3 , всю операцию производили также при перемешивании расплава и постепенном повышении его температуры от 973 К до температур опыта 1073 - 1373 К.

Измерения проводили в корундовых тиглях, помещаемых в блок из огнеупорного материала, находящийся в печи с силитовыми нагревателями. Хромель-алюмелевой термопарой измеряли температуру в центральной части тела блока.

Вискозиметр с верхним вращением имел шпindel с головкой из корунда, цена деления на шкале вискозиметра составляла 0.065 Па с. Измерения вязкости начинались при высокой температуре (1423 К) до постоянства показаний вискозиметра. Затем температура снижалась до следующей остановки через каждые 50 К. Погрешность в определении вязкости не превышала 0.03 Па с.

Изменение коэффициента вязкого течения с составом (табл. 2) отражает как наличие в системе химических соединений, так и гомогенизацию расплава [4], а характер изменения η с температурой может отражать также степень гомогенизации и полимеризации расплава. В связи с этим были сняты температурные зависимости вязкости для ряда приготовленных указанным выше способом сплавов. Концентрационные зависимости вязкости при ряде температур представлены на рис. 1. Как видно, добавки MoO_3 к V_2O_3 закономерно меняют вязкость расплава. При 1423 К вязкость с составом меняется незначительно. Можно констатировать лишь небольшое уменьшение вязкости за счет введения MoO_3 . При 1073 К, напротив, добавки MoO_3 вызывают заметное увеличение вязкости. Максимальное значение вязкости достигается при содержании 3 масс. % MoO_3 . Возможно, что это нарастание связано с изменением координации бора и укрупнением "единиц течения". Несомненным является то, что MoO_3 не является деполимеризатором расплава, а определенное нарастание вязкости с составом при 1073 - 1173 К можно рассматривать как проявление комплексобразующего действия катионов молибдена, т.е. возникновение молибдено-кислородных комплексов.

Определенную информацию о поведении молибдена в расплаве дают температурные зависимости вязкости. Все расплавы подчиняются закону, описывающему изменение вязкости силикатных и боросиликатных систем [4]

$$\eta = \eta^\circ \exp(E^\circ/RT^2). \quad (5)$$

Отклонения от этой зависимости, свидетельствующие о гетерогенности расплава, обнаружены не

Таблица 1. Упругость пара MoO_3 над его расплавом (p° , Па)

T, К	p°	T, К	p°
1073	1.7	1273	33
1173	8.6	1373	106

Таблица 2. Параметры вязкого течения расплавов $\text{V}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ ($E^\circ \times 10^7$, кДж/моль; η° , П)

MoO_3 , масс. %	$E^\circ \times 10^7$	$\ln \eta^\circ$	MoO_3 , масс. %	$E^\circ \times 10^7$	$\ln \eta^\circ$
0	1.99	0.7	4	3.41	-0.49
1	3.41	-0.49	6	2.63	0.5
3	3.77	-0.57	9	2.98	-0.11

Таблица 3. Параметры вязкого течения расплавов $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ и $\text{V}_2\text{O}_3\text{--NiO}$ (см. табл. 2)

CoO , масс. %	$E^\circ \times 10^7$	$\ln \eta^\circ$	NiO , масс. %	$E^\circ \times 10^7$	$\ln \eta^\circ$
1.5	3.29	-0.57	1.5	3.52	-0.56
3.0	3.68	-0.83	3.0	3.58	-0.46

были, т.е. энергия активации вязкого течения оказалась зависящей от температуры:

$$E_\eta = 2E^\circ/T. \quad (6)$$

Поскольку измерения ниже температуры ликвидуса не проводились, то вязкость каждого расплава характеризуется только одним высокотемпературным параметром E° и одним параметром η° .

Полученные результаты были сопоставлены с таковыми для расплавов $\text{CoO--V}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO--V}_2\text{O}_3$, в которых следовало ожидать действия ионов кобальта и никеля как деполимеризаторов. При этом по литературным данным известно [1], что CoO имеет ограниченную растворимость в V_2O_3 при температурах исследования. В отношении NiO подобных сведений не обнаружено. Однако, как это оправдалось, можно было ожидать его действие подобным влиянию CoO на вязкость

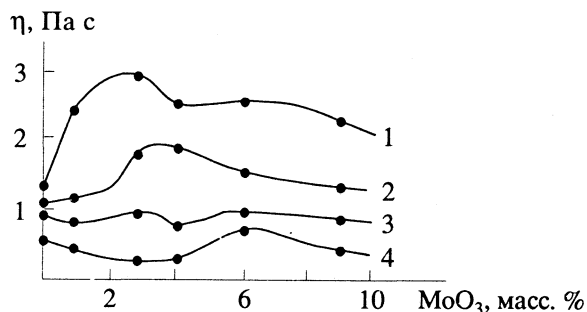


Рис. 1. Зависимости вязкости сплавов $\text{V}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ от состава при: 1 - 1073, 2 - 1173, 3 - 1273, 4 - 1423 К.

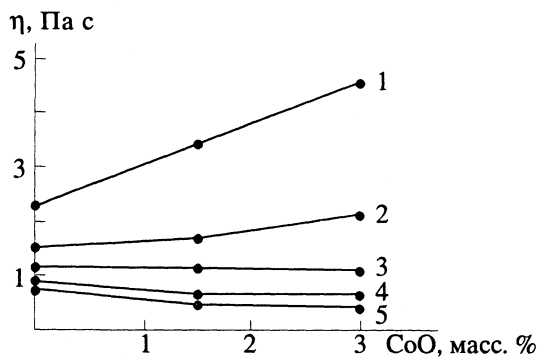


Рис. 2. Зависимости вязкости сплавов $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ от состава при: 1 – 973, 2 – 1073, 3 – 1173, 4 – 1273, 5 – 1373 К.

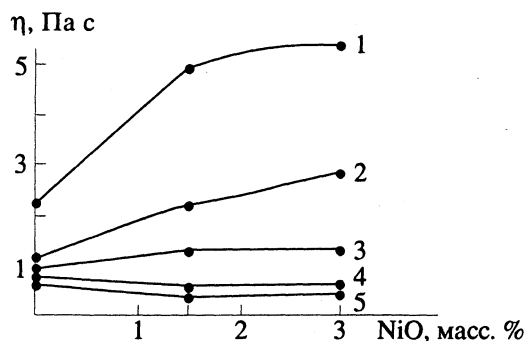


Рис. 3. Зависимость вязкости сплавов $\text{B}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ от состава: 1 – 5 – см. рис. 2.

расплава. Данные представлены в табл. 3 и на рис. 2, 3. Полученные параметры для всех трех систем укладываются на единую зависимость в координатах $\ln \eta^\circ - E^\circ$:

$$\ln \eta^\circ = 2.49 - 0.9 \times 10^{-7} E^\circ, \quad (7)$$

которую можно рассматривать в рамках термодинамики межмолекулярного взаимодействия как компенсационный эффект.

Следует особо отметить, что в расплавах безупречно сохранялось некоторое количество гидроксильных ионов OH^- , которые несомненно оказывали влияние на найденные в работе параметры вязкого течения.

Таким образом, для систем, где растворителем служил B_2O_3 с большой склонностью к полимеризации в жидком состоянии, обнаружено, что влияние NiO и CoO на вязкость расплава зависит от температуры. При низких температурах деполимеризующее действие их исчезает и, видимо, про-

является только влияние падения их растворимости. В сплавах с MoO_3 может проявляться способность ионов молибдена к образованию комплексов даже в области не только низких, но и умеренных температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 1. Двойные системы. Л.: Наука, 1969. 822 с.
2. Никитин Ю.П., Григорьева В.Я. // Производство стальной эмалированной посуды: Тр. УНИИЧМ. Свердловск, 1974. Т. 21. С. 50 - 53.
3. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенарда. Пер. с фр. М.: Металлургия, 1976. Т. 2. 448 с.
4. Скорняков М.М. О вязкости стекол выше и ниже температуры ликвидуса. Строение стекла // Тр. совещ. по строению стекла. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 256 - 257.

ВЫБОР КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ШКАЛЫ И СТАНДАРТНОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ РАВНОВЕСИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 1993 г. М. А. Рязанов

Сыктывкарский государственный университет

Поступила в редакцию 22.01.92 г.

Предложено при изучении равновесий ассоциации и комплексообразования ионов в водных растворах записывать закон действующих масс с использованием в качестве концентраций осмотических мольных долей реагирующих частиц (мольных долей без учета растворителя). Установлено, что соответствующие константы равновесия сохраняют свое постоянство в широкой области составов водных растворов сильных электролитов и численно равны термодинамическим константам равновесия, выраженным через активности и стандартизированным на гипотетические водные растворы единичной молярной концентрации нацело диссоциированного электролита и соответствующего ассоциата, обладающие свойствами бесконечно разбавленных растворов.

Выбором стандартного состояния при изучении равновесий в растворах определяются численные значения соответствующих констант равновесия, что показывает важность такого выбора при интерпретации экспериментальных данных. Обычно за стандартное состояние принимают гипотетический раствор данного электролита единичной концентрации (в шкале мольных долей, молярных или моляльных концентраций), обладающий свойствами бесконечно разбавленного раствора. В таком растворе коэффициенты активности электролита принимаются равными единице. При изучении комплексообразования или ассоциации ионов в растворах в качестве стандартных состояний используются водные растворы нацело диссоциированного электролита и водные растворы, в которых формой существования электролита являются его ассоциаты или соответствующие комплексные и индивидуальные ионы [1].

Константа ассоциации или константа образования соответствующего комплексного иона является мерой работы обратимого процесса переноса одного стехиометрического моля электролита из одного стандартного раствора в другой и находится в результате того или иного способа экстраполяции экспериментально измеренных величин на принятое стандартное состояние. Из сказанного очевидно, что выбор стандартного состояния для ассоциатов или комплексных ионов определяется принятой методикой исследования их образования, поскольку разные методы обладают в принципе разной чувствительностью к образованию в растворе частиц нового вида, например, одни методы могут фиксировать появление в растворе только внешнесферных ассоциатов, а другие – не только внешнесферных, но и внутри-

сферных ассоциатов и комплексных ионов. В результате можно прийти к заключению о зависимости стандартизированных таким образом констант равновесия от метода изучения соответствующего процесса и методики обработки результатов эксперимента (в частности, от способа экстраполяции констант равновесия на стандартное состояние) [2], причем эта зависимость становится особо сильной и заметной в случае изучения образования малоустойчивых частиц (проблема слабых взаимодействий в растворах) [3].

Возникающая неопределенность констант равновесия, по нашему мнению, обусловлена не только различной чувствительностью используемых методов изучения исследуемых равновесий, но и гипотетическим характером используемых стандартных растворов, которые не соответствуют никаким реальным растворам и реальным процессам с их участием, что вызывало их неоднократную и справедливую критику [4, 5].

Цель данной работы – обоснование выбора в качестве стандартного состояния реальных бесконечно разбавленных растворов соответствующих электролитов, что позволяет хотя бы частично устранить возникающую неопределенность.

Рассмотрим достаточно разбавленный раствор i -го электролита, считая, что коэффициентами активности в данном случае можно пренебречь, т.е. фактически предполагая их независимость от концентрации электролита. Химический потенциал электролита запишем в виде:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln (c_i / c_0). \quad (1)$$

Здесь c_i – молярная концентрация электролита в растворе; c_0 – минимальная концентрация, при которой еще возможно использование термоди-

намики для описания поведения раствора. Важно подчеркнуть, что значение c_0 не равно математическому нулю, а в первом приближении есть такая концентрация электролита, которая не оказывает никакого влияния на макроскопические свойства (в частности, на химический потенциал) растворителя. Величина $\mu_i^\theta(T, p)$ – стандартный химический потенциал данного электролита, определяемый соотношением:

$$\mu_i^\theta(T, p) = \lim_{c_i \rightarrow c_0 \text{ или } \mu_1 \rightarrow \mu_1^0(T, p)} \mu_i, \quad (2)$$

где μ_1 – химический потенциал растворителя в растворе; $\mu_i^\theta(T, p)$ – мольная энергия Гиббса чистого растворителя. Согласно оценке [6], значение $c_0 \approx 10^{-9}$ моль/л.

Для реакции ассоциации ионов



на основании уравнения (1) имеем

$$\mu_{MA}^\theta(T, p) - \mu_M^\theta(T, p) - \mu_A^\theta(T, p) = -RT \ln K_{1(c)} c_0, \quad (4)$$

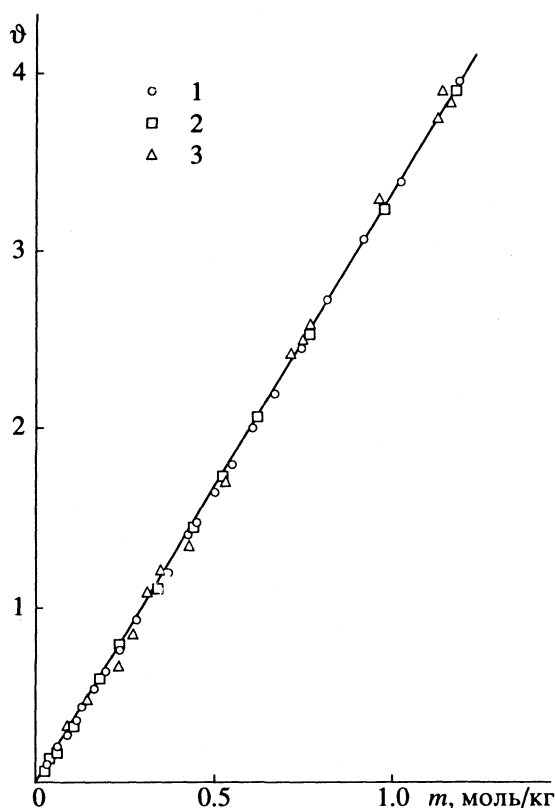


Рис. 1. Зависимость понижения температуры замерзания (θ) водных растворов NaCl от их моляльной концентрации (m): 1 – по [8], 2 – по [9], 3 – данные настоящей работы.

где

$$K_{1(c)} = \frac{c_{MA}}{c_M c_A}. \quad (5)$$

Здесь $K_{1(c)}$ – константа равновесия реакции (3), соответствующая шкале молярных концентраций для выражения состава раствора. Использование той или иной концентрационной шкалы для выражения состава раствора при вычислении константы равновесия не может быть обосновано в рамках термодинамики, уравнения которой имеют строгий смысл лишь при использовании активностей взаимодействующих веществ, и должно быть обосновано какими-либо внетермодинамическими соображениями. В частности, смысл введения коэффициентов активности заключается не только в том, чтобы учесть различного вида фоновые взаимодействия (в отличие от химических взаимодействий, для учета которых используется закон действующих масс), но и в том, чтобы элиминировать эффекты, вызываемые использованием той или иной концентрационной шкалы. Таким образом, коэффициенты активности следует рассматривать как аккумулирующую поправку на все эффекты, которыми мы пренебрегаем, заменяя активности концентрациями.

Возможным обоснованием использования той или иной концентрационной шкалы является фактическое постоянство соответствующей константы равновесия в достаточно широкой области составов раствора. С этой точки зрения использование молярных концентраций для записи закона разбавления Оствальда не может быть признано удовлетворительным, поскольку сильные электролиты образуют класс веществ, не подчиняющихся этому закону.

В работе [7] нами было предложено использовать для выражения состава раствора при записи закона действующих масс в концентрационной форме осмотические мольные доли взаимодействующих частиц, т.е. мольные доли без учета растворителя. Такая шкала концентраций наиболее близко отвечает идеально газовой аналогии, на которой основана вся формальная термодинамика растворов. Использование обычных мольных долей следует считать не совсем удачной попыткой учета влияния растворителя на химическое равновесие в растворе.

Константа равновесия реакции [3], записанная в шкале осмотических мольных долей взаимодействующих частиц, имеет вид

$$K_{1(x)} = \frac{x_{MA}'}{x_M' x_A'} = K_{1(c)}(gc), \quad (6)$$

где x_i' – осмотическая мольная доля i -ой частицы; gc – брутто-молярная концентрация индивидуальных частиц в растворе (за исключением раство-

рителя); g – фактор Вант-Гоффа. Уравнение (6) можно переписать в виде

$$K_{1(x)} = \frac{(v - g)g}{(g - 1)(1 + v - g)}, \quad (7)$$

где v – стехиометрическое число ионов в молекуле данного электролита (для электролита МА значение $v = 2$). Если уравнение (7) правильно отражает сущность закона действующих масс, то возможна экспериментальная проверка развиваемого здесь подхода к описанию химических равновесий в растворах. А именно, найденная тем или иным методом величина фактора Вант-Гоффа g должна быть постоянной в широкой области составов соответствующего раствора.

Одним из методов определения фактора Вант-Гоффа является использованное еще самим Вант-Гоффом изучение понижения температуры замерзания водных растворов электролитов. Наиболее тщательные исследования понижения температуры замерзания водных растворов были выполнены Скетчардом и его сотрудниками, результаты которых для хлорида натрия вместе с результатами более поздних исследований представлены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что зависимость понижения температуры замерзания водных растворов NaCl от его моляльной концентрации может быть в пределах ошибки эксперимента представлена прямой линией, выходящей из начала координат, из углового коэффициента которой можно определить величину фактора g . Результаты соответствующих расчетов для хлоридов лития, натрия, калия, рубидия и цезия представлены в табл. 1. Для хлорида лития при концентрациях $m \geq 0.5$ моль/кг наблюдаются отклонения от прямолинейной зависимости, соответствующие увеличению g с ростом m , что может

быть объяснено с позиций гипотезы локализованного гидролиза [10]. Приведенные результаты расчетов показывают, что величины g в достаточно широкой области составов в пределах ошибки эксперимента оказываются постоянными и могут быть использованы для оценки констант образования ассоциатов по уравнению (7).

Криоскопический метод используется со времен Льюиса [11] для определения коэффициентов активности электролитов в растворах (в моляльной шкале концентраций) и основан на том, что зависимость ϑ от m с ростом m отклоняется от прямолинейной в основном в сторону, соответствующую уменьшению g . Предполагается, что эти отклонения имеют место при сколь угодно малых m . На самом деле зависимость ϑ от m в пределах ошибок эксперимента прямолинейна. Насколько велики могут быть эти ошибки, видно из результатов расчетов, выполненных по данным разных авторов для LiCl и NaCl, хотя прямолинейный характер зависимости ϑ от m во всех случаях не вызывает сомнений.

Постоянство коэффициента $K_{1(x)}$ в широкой области составов растворов электролитов позволяет сделать предположение о том, что для объяснения неидеальности водных растворов сильных электролитов необязательно прибегать к представлениям о дальнедействующих кулоновских ион-ионных взаимодействиях. Основной вклад в наблюдаемую неидеальность дают химические взаимодействия, приводящие к появлению в растворах индивидуальных частиц нового вида (ассоциатов). Необходимо лишь правильно выбрать концентрационную шкалу для записи закона действующих масс. Заметим, что использование шкалы осмотических мольных долей и переход от этой шкалы к другим концентрационным

Таблица 1. Зависимость (звездочкой обозначены данные авторов) понижения температуры замерзания водных растворов ϑ от их моляльной концентрации m (r – коэффициент линейной корреляции, N – число экспериментальных точек, m_M – максимальная моляльная концентрация)

ϑ/m	g	$K_{1(x)}$	r	N	m_M	Источник
LiCl						
3.5497 ± 0.0059	1.910 ± 0.003	0.208 ± 0.008	1.00	24	0.5	[8]
3.5568 ± 0.010	1.914 ± 0.005	0.197 ± 0.014	1.00	10	0.5	[9]
NaCl						
3.3904 ± 0.0022	1.825 ± 0.001	0.469 ± 0.004	1.00	27	1.3	[8]
3.4324 ± 0.0091	1.847 ± 0.005	0.394 ± 0.016	1.00	18	2.0	[9]
3.424 ± 0.025	1.843 ± 0.013	0.407 ± 0.043	1.00	15	1.2	*
KCl						
3.2768 ± 0.0062	1.764 ± 0.003	0.713 ± 0.015	1.00	27	1.2	[8]
RbCl						
3.1692 ± 0.0060	1.706 ± 0.003	1.006 ± 0.018	1.00	22	3.3	[9]
CsCl						
3.0444 ± 0.0094	1.638 ± 0.005	1.457 ± 0.038	1.00	19	3.1	[9]

шкалам (молярным или моляльным концентрациям) не связан с появлением в соответствующих выражениях кратических или упаковочных членов, характеризующих свойства растворителя [12].

Соединяя уравнения (4) и (6), получаем

$$K_{1(a)} = K_{1(c)} c_0 = K_{1(x)} \frac{c_0}{gc}. \quad (8)$$

Это уравнение должно выполняться в достаточно разбавленных растворах вплоть до бесконечного разбавления. Здесь

$$K_{1(a)} = \exp \left[- \frac{\mu_{MA}^\theta(T, p) - \mu_M^\theta(T, p) - \mu_A^\theta(T, p)}{RT} \right]. \quad (9)$$

Все достаточно разбавленные растворы можно считать в первом приближении изопиестическими, поэтому в них должен выполняться закон Авогадро–Вант-Гоффа [13] для растворенных веществ. Следовательно, в уравнении (8) в пределе имеем $gc = c_0$, и

$$K_{1(a)} = K_{1(c)} c_0 = K_{1(x)}. \quad (10)$$

Из уравнений (9) и (10) следует, что при разбавлении раствора величина $K_{1(x)}$ должна стремиться к конечному пределу. Стандартным состоянием для $K_{1(a)}$, а следовательно, и для $K_{1(x)}$ являются реальные бесконечно разбавленные растворы нацело диссоциированного электролита и соответствующего ассоциата. Одновременно $K_{1(a)}$ (и $K_{1(x)}$) можно интерпретировать как $K_{1(c)}$, если в уравнении (10) положить $c_0 = 1$ моль/л, т.е. выбрать в качестве стандартного состояния *гипотетические* растворы единичной молярной концентрации нацело диссоциированного электролита и его ассоциата, обладающие свойствами бесконечно разбавленных. Однако возникает неопределенность в нахождении стандартизированной таким образом константы $K_{1(a)}$ из экспериментальных значений $K_{1(c)}$, поскольку используемая обычно экстраполяция $K_{1(c)}$ при $c \rightarrow 0$ не

имеет конечного предела. Из уравнения (10) также следует, что наблюдаемая при этом зависимость $K_{1(c)}$ от состава раствора не может рассматриваться как проявление эффектов неидеальности, вызванных различными фоновыми взаимодействиями. Высказанные здесь соображения подтверждают возможность использования константы $K_{1(x)}$ в качестве реальной характеристики способности ионов того или иного электролита к ассоциации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьев А.Ф. // Теорет. и эксперим. химия. 1972. Т. 8. № 5. С. 705.
2. Prue J.E. // Proc. Symp. Coord. Chem. Budapest: Akad. Kiado, 1970. V. 1. P. 25.
3. Миронов В.Е., Исаев И.Д. Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. Красноярск: Изд-во КГУ, 1986. 312 с.
4. Ben-Naim A. // J. Chem. Education. 1962. V. 39. No. 5. P. 242.
5. Ben-Naim A. // J. Phys. Chem. 1978. V. 12. No. 7. P. 792.
6. Korenman I.M. Some properties of very dilute solutions // XXth Intern. Congress of Pure and Appl. Chem. Moscow, 1965.
7. Рязанов М.А. // Журн. физ. химии. В печати.
8. Scatchard G., Prentiss S.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1933. V. 55. No. 11. P. 4355.
9. Momicchioli F., Devoto O., Grandi G., Cocco G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1970. B. 74. No. 1. S. 59.
10. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 489 с.
11. Льюис Дж. Н., Рендалл М. Химическая термодинамика. Л.: ОНТИ - Химтеорет, 1936. 532 с.
12. Ионин М.В. // Тр. III конф. по аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам. Горький: Изд-во Горьковского политехнич. ин-та, 1973. С. 3.
13. Рязанов М.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 69. № 9. С. 2397.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.127:547.466

ДИССОЦИАЦИЯ α -АМИНОКИСЛОТ В РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА-ДИОКСАН

© 1993 г. Л. В. Курицын, Н. В. Калинина

Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию 22.12.92 г.

Потенциометрическим методом определены константы диссоциации протонированной аминокислоты L-изолейцина, L-пролина, L-серина и DL-серина в растворителе вода-диоксан разного состава при трех температурах. Установлено существенное влияние ионной силы и состава растворителя на концентрационные "константы" диссоциации. Рассчитаны изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса.

Данная работа является продолжением исследований ионных равновесий с участием α -аминокислот в водно-органических средах [1]. В качестве α -аминокислот были взяты L-изолейцин, L-пролин, L- и DL-серин. Изучалось влияние состава водно-диоксанового растворителя, температуры и ионной силы раствора на диссоциацию протонированной аминокислоты. Диоксан марки "ч" выдерживали в течение двух недель над КОН и затем перегоняли два раза на колонке над натрием. Рабочий раствор NaOH готовили из его насыщенного раствора и обезгаженных воды и диоксана. При приготовлении водно-диоксановых растворов использовали бидистиллированную воду.

Константы диссоциации определяли методом потенциометрического титрования раствора α -аминокислоты раствором NaOH с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов (цепь без переноса) по методике, описанной в [1]. Надежность работы потенциометрической установки проверяли путем определения величин pK_a для глицина в растворителе вода-диоксан при 298 К. Полученные значения pK_a для глицина с точностью 0.02 совпадали с наиболее надежными литературными данными [2].

Расчет величин pK_a выполняли по уравнению

$$\frac{E - E^\circ}{\theta} + \lg \frac{c_{\text{KCl}} c_{\text{цв}}}{c} = pK_a - \lg \frac{f_{\text{KCl}} f_{\text{цв}}}{f}, \quad (1)$$

где E и E° – ЭДС и стандартная ЭДС элемента; $\theta = 2.3RT/F$; c_{KCl} – концентрация KCl в растворе; $c_{\text{цв}}$ и c – концентрации неоттитрованной (форма цвиттер-иона) и оттитрованной (анионная форма) α -аминокислоты; f_{KCl} , $f_{\text{цв}}$ и f – соответственно коэффициенты активности KCl, цвиттер-иона и аниона α -аминокислоты; $pK_a = -\lg K_a$, K_a – термодинамическая константа диссоциации. Если обозначить левую часть уравнения (1) через pK_c (K_c – концентрационная "константа" диссоциации)

и величину $\lg(f_{\text{KCl}} f_{\text{цв}}/f)$, в соответствии с теорией сильных электролитов Дебая-Гюккеля для разбавленных растворов, через $bl^{1/2}$ (b – постоянная величина), уравнение (1) можно представить в виде

$$pK_c = pK_a - bl^{1/2}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что для определения pK_a необходимо изучить зависимость pK_c от ионной силы раствора. Пример зависимости pK_c L-изолейцина от ионной силы в растворителях вода (39.2 и 50 масс. %)–диоксан при трех температурах приведен в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что с увеличением ионной силы раствора значение pK_c L-изолейцина уменьшается. Значения pK_c и коэффициента b в уравнении (2) рассчитывали методом наименьших квадратов, а погрешности в их определении – по известным формулам математической статистики [3] при доверительной вероятности 0.95. Результаты расчета приведены в табл. 2 и 3. Здесь же указаны значения pK_a для DL- α -аланина, DL-лейцина, L- и DL-валина, полученные в работе [1]. Из табл. 2 и 3 следует, что значения pK_a изученных α -аминокислот в одном и том же

Таблица 1. Значения pK_c L-изолейцина при различных температурах и ионной силе раствора (I) в растворителе вода-диоксан

$I^{1/2} \times 10^2$	288 К	298 К	308 К	288 К	298 К	308 К
	39.2 масс. % H ₂ O			50 масс. % H ₂ O		
4.18	–	10.57	–	10.50	–	–
5.01	10.71	10.54	10.31	–	10.26	10.04
5.73	10.67	10.51	10.28	10.42	10.23	10.01
6.36	–	10.48	10.25	10.40	–	9.97
6.93	10.60	10.44	10.21	10.37	10.16	9.93
7.46	10.55	10.41	10.18	10.33	10.13	9.90
7.95	–	10.37	–	10.28	–	–

Таблица 2. Значения pK_a α -аминокислот, коэффициента b зависимости (2) и коэффициента корреляции r в растворителе вода–диоксан

α -Аминокислота	T, K	pK_a	b	r	pK_a	b	r
39.2 масс. % H_2O					50 масс. % H_2O		
L-Изолейцин	288	11.03 ± 0.06	6.35 ± 0.98	0.991	10.74 ± 0.03		0.986
	298	10.80 ± 0.04	5.27 ± 0.66	0.990	10.53 ± 0.04	5.53 ± 0.47	0.998
	308	10.58 ± 0.04	5.38 ± 0.62	0.995	10.34 ± 0.04	5.40 ± 0.48	0.996
L-Пролин	288	11.79 ± 0.04	4.29 ± 0.44	0.994	11.50 ± 0.04	5.88 ± 0.30	0.990
	298	11.59 ± 0.03	4.54 ± 0.42	0.996	11.32 ± 0.02	3.72 ± 0.64	0.998
	308	11.37 ± 0.04	4.41 ± 0.58	0.992	11.14 ± 0.02	3.36 ± 0.18	0.998
DL-Серин	288	10.62 ± 0.02	6.35 ± 0.36	0.999	10.18 ± 0.02	4.15 ± 0.34	0.992
	298	10.42 ± 0.01	6.32 ± 0.20	0.997	9.96 ± 0.02	3.27 ± 0.42	0.989
	308	10.19 ± 0.02	6.18 ± 0.56	0.998	9.75 ± 0.02	3.55 ± 0.50	0.995
DL- α -Аланин [1]	298	11.13 ± 0.02	7.34 ± 0.26	0.999	10.83 ± 0.02	3.63 ± 0.32	0.999
L-Валин [1]	298	10.83 ± 0.02	5.81 ± 0.26	0.998	10.38 ± 0.02	6.86 ± 0.24	0.999
DL-Лейцин [1]	298	10.71 ± 0.02	6.11 ± 0.38	0.998	10.34 ± 0.04	4.17 ± 0.22	0.994
Глицин [2]	298	10.81	—	—	—	4.32 ± 0.68	—

растворителе меняются в довольно узком интервале ($\Delta pK_a = 1 - 1.5$). Из табл. 3 видно, что по основности в растворителе вода (39.2 масс. %)–диоксан изученные α -аминокислоты располагаются в ряд (α -аминокислота (pK_a)): L-пролин (11.59) > DL- α -аланин (11.13) > DL-лейцин (10.71), L-изолейцин (10.80), L-валин (10.83) > DL-серин (10.42). Из этих данных следует, что электронное влияние карбоксильной группы является главным фактором, определяющим основность α -аминокислоты. Углеводородные радикалы при α -углеродном атоме оказывают значительно меньшее воздействие на константы диссоциации протонированной аминогруппы. Более высокое значение pK_a L-пролина связано с нали-

чием у него вторичной аминогруппы, более основной по сравнению с первичными аминогруппами других α -аминокислот.

Обращает на себя внимание существенная зависимость величин pK_a α -аминокислот от ионной силы раствора, определяемая коэффициентом b . Полученные значения коэффициентов b для водных растворов диоксана (50 и 39.2 масс. % H_2O) находятся в качественном согласии с их теоретическими значениями 3.4 и 5.1. Некоторые отличия между теоретически рассчитанными и экспериментальными величинами коэффициента b , возможно, обусловлены специфической сольватацией α -аминокислот.

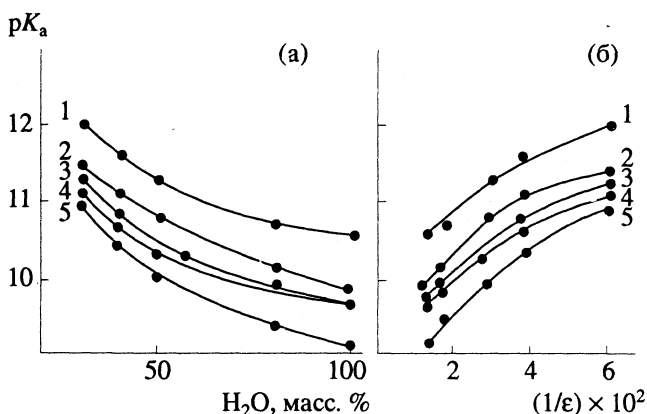


Рис. 1. Зависимости величин pK_a α -аминокислот от содержания воды в растворителе вода–диоксан (а) и от диэлектрической проницаемости растворителя (б) при 298 К: 1 – L-пролин, 2 – DL- α -аланин, 3 – глицин, 4 – DL-лейцин, 5 – L-серин.

Таблица 3. Значения pK_a α -аминокислот, коэффициента b зависимости (2) и коэффициента корреляции r в растворителе вода–диоксан при 298 К

Аминокислота	H_2O , масс. %	pK_a	b	r
L-Изолейцин	30	11.25 ± 0.04	4.58 ± 0.68	0.992
L-Пролин	30	12.00 ± 0.06	4.23 ± 0.74	0.985
DL-Серин	30	10.99 ± 0.04	7.15 ± 0.98	0.993
L-Серин	80	9.51 ± 0.01	6.39 ± 0.22	0.999
DL-Аланин	80	10.18 ± 0.06	7.69 ± 0.90	0.993
L-Пролин	80	10.70 ± 0.03	3.72 ± 0.51	0.995
DL-Аланин [1]	30	11.46 ± 0.02	5.92 ± 0.26	0.998
L-Валин [1]	30	11.28 ± 0.04	6.23 ± 0.58	0.994
DL-Валин [1]	30	11.26 ± 0.04	6.77 ± 0.72	0.988
DL-Лейцин [1]	30	11.12 ± 0.02	5.39 ± 0.34	0.995
Глицин [2]	30	11.28	—	—

Таблица 4. Значения теплового эффекта (ΔH° , кДж/моль), изменения энтропии (ΔS_{298}° , Дж/(моль К)) и энергии Гиббса (ΔG_{298}° , кДж/моль) α -аминокислот в растворителе вода–диоксан

Аминокислота	ΔH°	$-\Delta S_{298}^\circ$	ΔG_{298}°	ΔH°	$-\Delta S_{298}^\circ$	ΔG_{298}°
	39.2 масс. % H ₂ O			50 масс. % H ₂ O		
L-Изолейцин	38.7 ± 0.4	78	61.5	34.4 ± 0.6	102	59.0
L-Пролин	36.2 ± 3.0	102	66.0	30.5 ± 1.0	114	64.5
DL-Серин	37.1 ± 3.8	78	58.5	36.5 ± 0.4	68	56.8
DL- α -Аланин [1]	39.9 ± 0.5	79	63.5	35.8 ± 2.8	87	61.8
L-Валин [1]	34.9 ± 2.0	90	61.8	38.2 ± 0.4	70	59.2
DL-Лейцин [1]	38.2 ± 0.4	77	61.1	36.5 ± 0.4	75	59.0

Состав водно-диоксанового растворителя оказывает существенное влияние на величину pK_a α -аминокислот (рис. 1а). Увеличение концентрации воды в растворителе вызывает уменьшение pK_a , обусловленное возрастанием степени диссоциации протонированной аминогруппы α -аминокислоты. Рост степени диссоциации может быть связан с увеличением диэлектрической проницаемости бинарного растворителя (рис. 1б), с изменением донорно-акцепторных свойств среды [4], а также со специфической сольватацией реагентов.

В табл. 4 приведены значения изменения энергии Гиббса (ΔG_{298}°), энтальпии (ΔH°) и энтропии ионизации (ΔS_{298}°) аминокислот, изученных в данной работе и в работе [1]. Из табл. 4

следует, что значения ΔH° , ΔS_{298}° и ΔG_{298}° для исследованных α -аминокислот составляют соответственно: 30 - 40 кДж/моль, 70 - 114 Дж/(моль К) и 59 - 66 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курицын Л.В., Калинина Н.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 119.
2. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 628 с.
3. Линник Ю.В. Метод наименьших квадратов и основы математической обработки наблюдений. М.: Физматгиз, 1962. 180 с.
4. Gergely A., Kiss T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 39. No. 1. P. 109.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА БАРИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ

© 1993 г. А. Н. Баранов**, С. Л. Любимов*, Б. Р. Чурагулов*

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

** Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

Поступила в редакцию 24.12.92 г.

Обсуждены экспериментальные результаты определения компрессий водных растворов хлорида бария с помощью пьезометров Гибсона при различных температурах (273, 298, 323, 348, 363 К), давлениях (50, 100, 150 и 200 МПа) в интервале концентраций от 0.1 до 1.7 *m*. С помощью имеющихся в литературе данных по плотности водных растворов хлорида бария при атмосферном давлении рассчитаны удельные объемы при повышенных давлениях. Определены параметры подхода Таммана–Гибсона – собственный объем электролита в растворе (V_{2is}) и эффективное давление (p_e) для каждого экспериментально полученного значения компрессии.

Конечная цель большинства волюмометрических измерений – построение из минимально необходимого набора экспериментальных данных такого уравнения состояния растворов, которое обеспечило бы удовлетворительное описание экспериментальных данных во всем концентрационном диапазоне существования растворов и максимально широких и практически интересных температурном (от 0 до 100°C) и барическом диапазонах (от 0.1 до 200 МПа).

По Тамману–Гибсону [1, 2] удельный объем раствора электролита представляется в виде двух слагаемых: удельного объема воды в растворе (V_{1is}^P) и собственного объема электролита в растворе (V_{2is}^P), взятых в соответствующих массовым концентрациям пропорциях:

$$V^P = x_1 V_{1is}^P + x_2 V_{2is}^P, \quad (1)$$

причем удельный объем воды в растворе приравнивается объему чистой воды, находящейся под некоторым эффективным давлением:

$$V_{1is}^P = V_1^{P+p_e}. \quad (2)$$

Это позволяет получить изотермически-изоконцентрационное уравнение состояния раствора при условии независимости параметров (V_{2is}^P)_{T,x} и (p_e)_{T,x} от давления, что, как было убедительно показано ранее на множестве примеров, мало влияет на точность последующих расчетов [2], а сами параметры становятся возможным определить, зная удельный объем раствора при атмосферном и каком-нибудь повышенном давлениях. Таким образом, имея набор экспериментальных значений удельных объемов раствора при опре-

деленном повышенном давлении в интересующем диапазоне концентраций и температур, а также литературные значения удельных объемов при атмосферном давлении, можно построить уравнение состояния раствора электролита как функцию удельного объема от температуры, концентрации и давления. Совершенно очевидно, что точность полученного уравнения состояния будет напрямую зависеть от точности атмосферной плотности растворов, качества проведения объемных измерений при повышенном давлении, погрешности, вносимой уравнением состояния воды, а также способа описания параметров (V_{2is}^P)_{T,x} и (p_e)_{T,x} от концентрации и температуры.

Объемные данные при атмосферном давлении. Лучшие результаты при обработке литературных значений плотности при атмосферном давлении получаются при рассмотрении тех источников, в которых охватывается весь интересующий диапазон концентраций и температур, поскольку использование разнородных и разноточных данных может привести к разбросу и нестыковке параметров (V_{2is}^P)_{T,x} и (p_e)_{T,x} и соответственно к резкому ухудшению качества уравнения состояния в целом.

Для растворов хлорида бария в интервале 0 - 100°C до сих пор наиболее систематизированным и полным источником остаются International Critical Tables (ICT) [3], в которых собран весь имевшийся на то время экспериментальный материал по плотности водных растворов при атмосферном давлении в широком диапазоне температур и концентраций. Последующие работы, хотя иногда и имеют более высокую точность, но

ограничены либо по концентрации, либо по температуре [4 - 7]. Сравнение данных разных авторов показывает, что наименьшие отклонения от ИСТ наблюдаются в [1, 4], а для результатов [5] характерны значительные отклонения в области высоких концентраций.

Для того чтобы получить значения удельного объема при произвольно заданной концентрации, можно либо использовать кубическую сплайн-интерполяцию с жестко фиксированной привязкой к узлам сетки данных, либо найти наиболее точное описание всего массива данных каким-либо уравнением. Первый путь более удобен и точен при рассмотрении значений $(V^0)_{T,x}$ при температуре, совпадающей с приведенной в источнике; второй – когда необходимо вести интерполяцию как по концентрации, так и по температуре.

Для одновременного описания удельных объемов по концентрации и температуре мы использовали популярное в настоящее время полуэмпирическое уравнение Питцера [7, 8].

Окончательный вид уравнения для удельных объемов раствора электролита типа 2 : 1 (подробный вывод приведен в [9]) выглядит следующим образом:

$$V^0 = V_1^0 / (1 + m M_2 / 1000) + [m / (1000 + M_2 m)] (k_1 + k_2 t + k_3 t^2 + 3 A_v / b) \ln (1 + b I^{1/2}) + 4RT \{ m (k_4 + k_5 t + k_6 t^2) + m (k_{10} + k_{11} t + k_{12} t^2) (2/\alpha^2 I) [1 - (1 + I^{1/2}) \times \exp(-\alpha I^{1/2})] + m^2 \sqrt{2} (k_7 + k_8 t + k_9 t^2) \}, \quad (3)$$

где m – моляльность; I – ионная сила раствора; t – температура, °C; T – абсолютная температура, К; A_v – наклон функции Дебая–Хюккеля–Питцера при бесконечном разведении [10]; $M_2 = 208.256$; $T = t + 273.15$; $R = 83.1441 \text{ см}^3/(\text{ммоль бар К})$; $\alpha = 2.0 \text{ кг}^{1/2}/\text{моль}^{1/2}$; $b = 1.2 \text{ кг}^{1/2}/\text{моль}^{1/2}$; $A_v = 1.50629 + 1.296386 \times 10^{-2} t + 5.167323 \times 10^{-5} t^2 + 8.019011 \times 10^{-7} t^3 - 2.665302 \times 10^{-9} t^4 + 1.968424 \times 10^{-11} t^5$ [10]; $1/V_1^0 = 0.999839522 + 0.78826 \times 10^{-5} t - 9.08659 \times 10^{-6} t^2 + 1.02213 \times 10^{-7} t^3 - 1.35439 \times 10^{-9} t^4 + 1.47115 \times 10^{-11} t^5 - 1.1163 \times 10^{-13} t^6 + 5.04407 \times 10^{-16} t^7 - 1.00659 \times 10^{-18} t^8$ [12]. Коэффициенты $k_1 - k_9$, определенные обработкой данных [3] методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1.

Уравнение состояния воды. Как следует из уравнений (1) и (2), основой для построения уравнения состояния раствора электролита является уравнение состояния чистой воды, причем для проведения дальнейших расчетов очень важно, чтобы форма этого уравнения была достаточно удобной для выполнения необходимых математических операций. С учетом требования к точнос-

Таблица 1. Коэффициенты температурно-концентрационного описания удельных объемов водных растворов хлорида бария при атмосферном давлении по уравнению Питцера (3) в пределах температур от 0 до 100°C и концентраций 0 – 1.8 m ($\bar{\sigma}$ – стандартная ошибка описания)

k_i	[3]	[3 - 5]
k_1	20.00393	19.68501
k_2	0.289422	0.2697687
$k_3 \times 10^3$	-2.863404	-2.609389
$k_4 \times 10^5$	2.599780	3.136263
$k_5 \times 10^6$	-1.575483	-1.403380
$k_6 \times 10^8$	1.161327	9.096373
$k_7 \times 10^7$	6.654295	1.3227699
$k_8 \times 10^7$	2.533137	2.166775
$k_9 \times 10^9$	-2.094073	-1.604010
$\bar{\sigma} \times 10^4$	1.0	2.1

Примечание. Коэффициенты $k_1 - k_3$ соответствуют Φ_v^0 , $k_4 - k_6 - (\partial \beta^{(0)}/\partial p)_T$, $k_7 - k_9 - (\partial C^\Phi/\partial p)_T$.

ти описания объемных свойств воды в заданном интервале параметров состояния выбрано уравнение, предложенное в [11]:

$$V_1^p = V_1^0 - V_1^0 \beta_1^0 p + k_{11} p^2 + k_{12} p^3 + k_{13} p^4 + k_{14} p^5, \quad (4)$$

где V_1^0 и β_1^0 – соответственно удельный объем и изотермическая сжимаемость воды при атмосферном давлении [11, 12]; коэффициенты $k_{11} - k_{14}$ были определены в [11] обработкой методом наименьших квадратов наиболее точных данных по удельным объемам воды в интервале давлений 0.1 - 450 МПа и температур 0 - 100°C [13].

Экспериментальная часть. Для определения объемных свойств растворов при высоких давлениях использовали методику Гибсона [1], по которой в пьезометрах специальной конструкции после сжатия раствора при высоком давлении остается ртуть. Масса ее связана с компрессией раствора

$$K = (V^0 - V^p)/V^0 \quad (5)$$

следующим соотношением:

$$K = \frac{V_m^0 (1 - K_m) + V_r^0 (1 - K_g)}{V_{pz}^0} + K_g, \quad (6)$$

где V_m^0 – объем ртути, оставшейся в пьезометре при атмосферном давлении; K_m и K_g – компрессии ртути и стекла. Объемы пьезометров (V_{pz}^0), изготовленных из пирекса, составляли 10 - 20 см³, а объемы внутренних капилляров (V_r^0) – 0.02 - 0.06 см³. Величина компрессии стекла для каждого пьезо-

Таблица 2. Экспериментальные значения компрессий и удельных объемов растворов хлорида бария, а также рассчитанные параметры подхода Таммана–Гибсона (V_{2is} и p_e)

$x_2 \times 10^2$	V^0 , см ³ /г	$K \times 10^3$	V^p , см ³ /г	p_e , бар	V_{2is} , см ³ /г
0.14°C, 98.66 МПа					
5.88	0.94796	3.926	0.910074	264	0.318
12.04	0.89424	3.618	0.86071	450	0.279
25.62	0.77918	2.969	0.75604	1018	0.266
25.00°C, 49.65 МПа					
5.88	0.95170	1.940	0.93320	234	0.296
12.04	0.89906	1.771	0.88314	532	0.303
25.62	0.78561	1.508	0.77879	1032	0.272
25.00°C, 98.66 МПа					
1.98	0.98567	3.790 (2)	0.94819	85	0.319
5.88	0.95170	3.624 (2)	0.91722	231	0.293
12.04	0.89906	3.384 (3)	0.86864	449	0.279
25.62	0.78561	2.864 (5)	0.76806	983	0.268
25.00°C, 1868.97 МПа					
5.88	0.98567	6.194	0.89276	223	0.288
12.04	0.89906	5.833	0.84662	418	0.270
25.62	0.78561	4.928	0.75174	979	0.267
50.00°C, 98.66 МПа					
1.98	0.99474	3.700 (2)	0.95803	71	0.313
5.92	0.96089	3.578 (3)	0.92605	210	0.265
12.29	0.90651	3.317 (3)	0.87622	421	0.279
24.92	0.80057	2.903 (2)	0.77809	846	0.267
75.00°C, 98.66 МПа					
3.06	0.99860	3.754	0.96111	91	0.271
5.922	0.97370	3.667	0.93801	162	0.263
12.29	0.91835	3.427 (2)	0.88688	364	0.266
24.92	0.81063	2.983 (2)	0.78644	792	0.261
75.00°C, 147.68 МПа					
5.92	0.97370	5.313	0.92197	60	0.190
12.29	0.91835	4.932	0.87306	295	0.246
24.92	0.81063	4.260	0.77610	773	0.259
90.00°C, 98.66 МПа					
3.045	1.00853	3.874 (2)	0.96946	85	0.267
6.225	0.98026	3.763	0.94337	162	0.258
12.71	0.92302	3.517 (2)	0.89063	352	0.259
24.94	0.81726	3.055 (3)	0.79233	781	0.261

Примечание. В скобках указано количество повторений воспроизводящихся экспериментов для одних и тех же параметров состояния растворов.

метра (использовали 5 - 6 пьезометров) определялась в ходе предварительной многократной калибровки по дистиллированной воде во всем интересующем диапазоне температур и давлений. Зависимость объема пьезометра от температуры при атмосферном давлении определена как

$$V_{pz}^0 = (V_{pz}^0)_{25^\circ\text{C}} + \beta_{pz} (t - 25), \quad (7)$$

где величина β_{pz} находилась в пределах $(8.5 - 10.2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Результаты калибровки пьезометров по воде при различных давлениях и температурах показали отсутствие в исследованном интервале температур в пределах погрешности эксперимента температурной зависимости компрессии стекла для всех пьезометров, а барическая зависимость ее может быть представлена в виде

$$K_g \times 10^3 = A p - B p^2, \quad (8)$$

где $A = (3.2 - 3.6) \times 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$; $B = (1.6 - 2.3) \times 10^{-7} \text{ МПа}^{-2}$. Значения компрессии воды рассчитывали по уравнению (4), а ртути – по формуле

$$K_m = \beta_m p / (1 + a_m p), \quad (9)$$

где коэффициенты a_m и β_m , а также их температурные зависимости

$$1/V_m^0 = 13.5951 - 2.46575t, \quad (10)$$

$$a_m = 1.93507 \times 10^{-5} + 1.57664 \times 10^{-8}t, \quad (11)$$

$$\beta_m = 3.9196 \times 10^{-6} + 5.1894 \times 10^{-4}t \quad (12)$$

получены статистической обработкой данных [14 - 18]. Максимальные отклонения расчетных значений от литературных при описании плотности ртути составляли $(2 - 5) \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$.

В ходе предварительных экспериментов на воде отработывалась и методика проведения измерений компрессии: определяли время, необходимое для установления равновесия в пьезометре после вывода на заданные давление и температуру, проверяли отсутствие градиентов и колебаний температуры в камере высокого давления (ВД). Температуру в камере ВД измеряли с точностью $\pm 0.02 \text{ K}$ в интервале $0 - 75^\circ\text{C}$ и $\pm 0.05 \text{ K}$ при 90°C с помощью платинового термометра сопротивления ($R_0 \approx 46 \text{ Ом}$), находящегося при атмосферном давлении в непосредственной близости от пьезометров и откалиброванного по образцовому платиновому термометру сопротивления ПТС-10.

Давление создавалось с помощью гидравлического пресса и мультипликатора поршневого манометра МП-2500 класса точности 0.05, грузами которого уравнивалось давление в камере ВД. Предварительная калибровка поршневой пары манометра вместе с грузами по образцовому поршневому манометру класса точности 0.001, выполненная во ВНИИФТРИ, позволила определять давление с точностью 0.1 МПа.

Массу ртути, попавшей в пьезометр в ходе эксперимента по определению сжимаемости, взвешивали на весах АДВ-200 с точностью $\pm 0.0005 \text{ г}$, что заведомо превышало требуемую точность. Среднеквадратичные отклонения масс ртути от

среднего значения по всем сериям экспериментов составляли в среднем $(4 - 6) \times 10^{-3}$ г, что эквивалентно среднеквадратичным отклонениям в удельных объемах растворов $(2 - 3) \times 10^{-5}$ см³/г, т.е. 0.003%. Таким образом, методика определения компрессии показывает очень хорошую воспроизводимость, в 2 - 3 раза превышающую расчетную максимальную погрешность эксперимента.

Растворы хлорида бария готовили растворением навески дважды перекристаллизованного BaCl₂ · 2H₂O марки "х. ч." в бидистиллированной воде, затем дегазировали кипячением в вакууме, отбирали навеску для аналитического определения концентрации получившегося раствора весовым аргентометрическим методом с относительной погрешностью $\pm 0.015 - 0.02\%$. Компрессии растворов хлорида бария, рассчитанные по уравнению (6), приведены в табл. 2. Удельные объемы растворов при атмосферном давлении, рассчитанные по уравнению (3), а также удельные объемы растворов при повышенном давлении, рассчитанные по формуле (5), приведены там же.

Расчет параметров подхода Таммана-Гибсона. Объединяя уравнения (1), (2) и (4), получим следующее выражение для удельного объема раствора:

$$V^p = x_1 (V_1^0 - V_1^0 \beta_1^0 (p + p_e + \sum_{i=1}^4 k_{1i} (p + p_e^{(i+1)}) + x_2 V_{2is}^p) \quad (13)$$

При $p = 0$ значение $V^p = V^0$, и мы имеем систему двух уравнений с двумя неизвестными V_{2is} и p_e , которая несложно решается путем вычитания одного уравнения из другого при условии $dV_{2is}/dp = 0$ и нахождением корней полиномиального уравнения относительно p_e методом Ньютона. Затем, подставляя найденное значение p_e в уравнение (13), рассчитываем $(V_{2is})_{T, x}$. Оценка погрешности рассчитываемых величин параметров подхода показала, что определяющий вклад вносят ΔV^p и ΔV^0 , т.е. погрешность определения эффективного давления непосредственно зависит от точности исходных взятых для расчета значений V^p и V^0 , а поскольку в V^p также заложена погрешность определения V^0 , то становится понятным, почему такое пристальное внимание следует уделять качеству литературных значений плотности при атмосферном давлении. Подробное рассмотрение

концентрационной и температурной зависимостей параметров подхода, а также возможности полученных уравнений состояния водных растворов хлорида бария планируется изложить в последующих публикациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gibson R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1935. V. 57. No. 1. P. 284.
2. Любимов С.Л. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 12. С. 2961.
3. International critical tables of numerical data physics, chemistry and technology. N.Y.: Mc Graw-Hill, 1928. P. 76.
4. Gibson R.E., Kincaid J.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 25.
5. Isono T. // J. Chem. Eng. Data. 1984. V. 29. No. 1. P. 45.
6. Dunn L.A. // Faraday Soc. Trans. 1966. V. 62. P. 2348.
7. Kumar A. // J. Chem. Eng. Data. 1987. V. 32. No. 1. P. 106.
8. Pitzer K.S., Rogers P.S.Z. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. P. 15.
9. Галас О.В., Любимов С.Л., Чурагулов Б.П. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 25.
10. Ananthaswamy J., Atkinson G. // J. Chem. Eng. Data. 1984. V. 29. P. 81.
11. Галас О.В., Любимов С.Л., Чурагулов Б.П. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3198.
12. Плотность воды при атмосферном давлении и температурах от 0 до 100°C // Таблицы стандартных справочных данных. М.: Изд-во стандартов, 1978. ГСССД 2-77. 7 с.
13. Haar L., Gallagher J.S., Kell G.S. // NBS/NRC Steam Tables Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units. Washington; N.Y.; L.: McGraw-Hill, 1984. 320 p.
14. Chen T.C., Fine R.A., Millero F.J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 2142.
15. Grindley T., Lind J.E. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. No. 9. P. 3983.
16. Biggs P.H. // Brit. J. Appl. Phys. 1964. V. 15. P. 1111.
17. Вукалович М.П., Фокин Р.В. Теплофизические свойства ртути. М.: Изд-во стандартов, 1972. 50 с.
18. Плотность ртути и коэффициенты термического расширения при атмосферном давлении и температурах от 0 до 350°C // Таблицы стандартных справочных данных. М.: Изд-во стандартов, 1978. ГСССД 2-77. 7 с.

О КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВАХ
2,7,12,17-ТЕТРАСУЛЬФОКИСЛОТЫ ТЕТРААЗАПОРФИНА

© 1993 г. С. В. Тимофеева, О. Г. Хелевина, Б. Д. Березин

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию 28.07.92 г.

Изучена реакция комплексообразования тетрасульфокислоты тетраазапорфина с ацетатом цинка в метаноле, этаноле и воде с добавкой тритона X-100, а также с ацетатами магния и стронция в водной среде. Показано, что реакции комплексообразования протекают в соответствии с бимолекулярным механизмом. Установлена высокая комплексообразующая способность тетрасульфокислоты тетраазапорфина в воде, что позволяет синтезировать комплексы Mg(II) и Sr(II) в мягких условиях.

Важнейшим свойством порфириновых молекул является образование прочных внутри-комплексных соединений с ионами переходных металлов. Реакции образования комплексов порфиринов в неводных средах изучены достаточно хорошо [1]. Однако кинетических данных о реакции координации порфиринов и их азамещенных в водной среде чрезвычайно мало.

В настоящей работе впервые изучена реакция комплексообразования 2,7,12,17-тетрасульфокислоты тетраазапорфина с ацетатом цинка в метаноле, этаноле и воде с добавкой поверхностно-активного вещества (третона X-100), а также с ацетатами магния и стронция в водной среде.

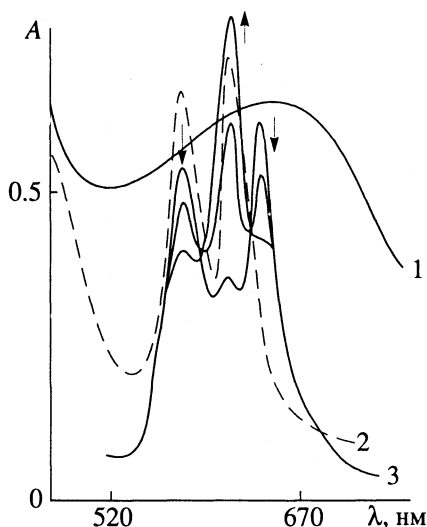
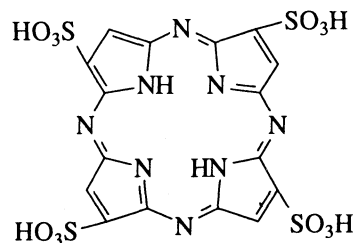


Рис. 1. Электронные спектры поглощения H_2T в воде (1), в воде с добавкой 4% третона X-100 (2) и в этаноле при комплексообразовании с ацетатом цинка (3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраазапорфин синтезировали по методу [2]. Тетрасульфокислоту тетраазапорфина, (H_2T), структурная формула которой приведена ниже:



получали и очищали согласно методике [3]. Идентификацию и степень чистоты тетрасульфокислоты контролировали спектрофотометрически по положению полос поглощения в электронных спектрах поглощения (ЭСП) и значениям молярных коэффициентов поглощения. Ацетаты цинка и магния марки "х. ч." перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты, а ацетат стронция – из воды [4]. Метанол и этанол очищали по методике [4].

Для проведения кинетических измерений в термостатированную кювету спектрофотометра СФ-46 помещали равные объемы растворов порфирина и соли известных концентраций при заданной температуре. Скорость реакции определяли по изменению оптической плотности раствора на длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения образующегося комплекса. На рис. 1 показано изменение спектра поглощения H_2T в этаноле в процессе его комплексообразования с ацетатом цинка. Результаты эксперимента представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 1 - 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В водных растворах тетрасульфокислота тетраазапорфина ассоциирована (рис. 1); ЭСП ее в

Таблица 1. Кинетические параметры реакции образования комплекса Zn(II) с H₂T в метаноле и этаноле с добавкой 7.5% уксусной кислоты

$[MAc_2] \times 10^4$, моль/л	$k_{эф}^{298} \times 10^5$, с ⁻¹	k_v^{298} , с ⁻¹ моль ⁻¹ л	E , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)	$[MAc_2] \times 10^4$, моль/л	$k_{эф}^{298} \times 10^5$, с ⁻¹	k_v^{298} , с ⁻¹ моль ⁻¹ л	E , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
В метаноле; $[H_2T]_0 = 2.17 \times 10^{-6}$ моль/л					В этаноле; $[H_2T]_0 = 4.26 \times 10^{-6}$ моль/л				
0.29	3.25 ± 0.02	1.12 ± 0.01	45 ± 4	182 ± 18	1.15	4.42 ± 0.04	0.38 ± 0.02	44 ± 5	175 ± 13
0.58	7.08 ± 0.02	1.22 ± 0.01	45 ± 5	180 ± 20	2.31	8.78 ± 0.06	0.38 ± 0.03	45 ± 6	178 ± 20
1.16	14.27 ± 0.01	1.23 ± 0.01	42 ± 4	176 ± 15	4.63	18.24 ± 0.04	0.39 ± 0.01	43 ± 4	172 ± 15
2.32	27.61 ± 0.04	1.19 ± 0.02	43 ± 5	180 ± 20	9.27	31.58 ± 0.02	0.37 ± 0.01	45 ± 4	168 ± 7
4.63	52.05 ± 0.02	1.73 ± 0.01	46 ± 4	161 ± 17	18.53	69.71 ± 0.02	0.37 ± 0.01	46 ± 5	161 ± 10

Таблица 2. Кинетические параметры реакции образования комплексов Mg(II), Zn(II), Sr(II) с H₂T в воде с добавкой 4% тритона X-100 ($[H_2T] = 0.79 \times 10^{-6}$ моль/л)

$[MAc_2] \times 10^5$, моль/л	$k_{эф}^{298} \times 10^4$, с ⁻¹	k_v^{298} , с ⁻¹ моль ⁻¹ л	E , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)	$[MAc_2] \times 10^5$, моль/л	$k_{эф}^{298} \times 10^4$, с ⁻¹	k_v^{298} , с ⁻¹ моль ⁻¹ л	E , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
Zn ²⁺					2.09	1.08 ± 0.04	5.15 ± 0.02	57 ± 4	139 ± 10
0.89	1.35 ± 0.04	15.16 ± 0.03	42 ± 6	175 ± 20	4.19	2.14 ± 0.03	5.11 ± 0.02	57 ± 5	132 ± 10
1.79	2.72 ± 0.04	15.19 ± 0.02	41 ± 5	169 ± 23	8.37	4.45 ± 0.03	5.32 ± 0.02	56 ± 4	129 ± 12
3.58	5.43 ± 0.02	15.17 ± 0.01	40 ± 6	174 ± 20	Sr ²⁺				
7.16	10.81 ± 0.06	15.09 ± 0.03	42 ± 4	168 ± 12	0.58	0.27 ± 0.02	0.47 ± 0.01	40 ± 6	223 ± 17
14.32	21.74 ± 0.04	15.18 ± 0.02	42 ± 5	163 ± 11	1.17	0.51 ± 0.03	0.43 ± 0.02	39 ± 4	226 ± 13
Mg ²⁺					2.34	1.01 ± 0.03	0.43 ± 0.02	40 ± 5	224 ± 17
0.58	0.31 ± 0.01	5.96 ± 0.01	52 ± 5	145 ± 20	4.67	2.31 ± 0.02	0.49 ± 0.01	39 ± 5	219 ± 15
1.05	0.56 ± 0.06	5.28 ± 0.03	56 ± 6	147 ± 18	9.34	4.26 ± 0.02	0.45 ± 0.01	40 ± 4	213 ± 10

воде размыт, поэтому изучение кинетики комплексообразования спектрофотометрическим методом затруднительно. Известно, что порфирины и их металлокомплексы мономеризуются в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), и в частности, в присутствии нейтрального тритона X-100 [5]. С этой целью в водный раствор H₂T было введено 4% тритона X-100, добавка которого приводит к мономолекулярной форме порфирина (рис. 1). В спиртах H₂T находится в мономерной форме. Поскольку в спиртах комплексообразование H₂T с солями d-металлов проходит практически мгновенно, для определения кинетических параметров реакции в растворы вводили 7.5% уксусной кислоты, являющейся ингибитором реакции [6]. В водных

Таблица 3. Условия синтеза металлокомплексов H₂T в воде и характеристики их ЭСП (полосы поглощения I и Core; τ – время синтеза)

Комплекс	I		Core		T , К	τ , мин
	λ , нм	$lg\epsilon$	λ , нм	$lg\epsilon$		
Zn(II)	609	5.10	340	4.80	298	15
Cd(II)	612	5.00	341	4.81	298	20
Cu(II)	604	4.98	338	4.76	298	15
Co(II)	603	4.91	337	4.69	298	25
Mg(II)	606	5.01	334	4.91	298	30
Sr(II)	602	4.98	334	4.81	353	40

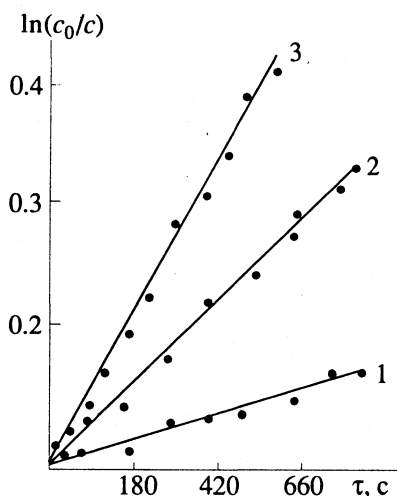


Рис. 2. Зависимости $\ln(c_0/c) = f(\tau)$ для реакции образования комплекса ZnT в этаноле ($[H_2T]^\circ = 2.17 \times 10^{-6}$ моль/л, $[ZnAc_2]^\circ = 14.32 \times 10^{-5}$ моль/л) при различных температурах: 1 – 298, 2 – 308, 3 – 318 K.

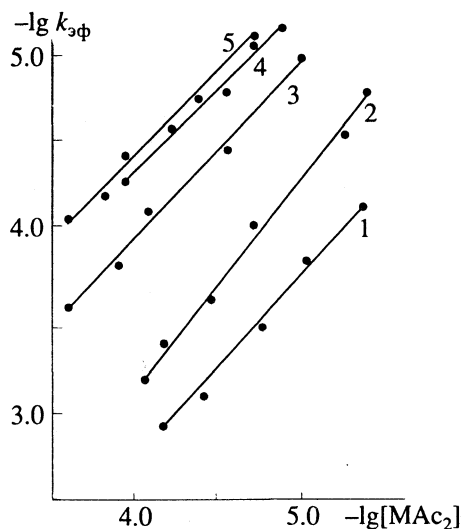
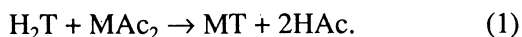


Рис. 3. Зависимости $\lg k_{эф}^{298}$ от $\lg[MAC_2]$ для реакции образования комплексов MT : 1 – с Zn^{2+} в воде, 2 – с Mg^{2+} в воде, 3 – с Zn^{2+} в метаноле, 4 – с Sr^{2+} в воде, 5 – с Zn^{2+} в этаноле.

растворах ацетаты металлов при низких концентрациях находятся в основном в виде аквакомплексов $[M(H_2O)_6]^{2+}$, а в спиртовых – преимущественно в виде неионизированных сольваток комплексов $MAC_2(Solv)_4$ [7].

Комплексообразование H_2T с ацетатами металлов проходит в соответствии с уравнением



Во всех случаях реакция имеет первый порядок по порфирину. В качестве примера показана зависимость $\ln(c_0/c) = f(\tau)$ для реакции образования

комплекса цинка в этаноле (рис. 2). Экспериментальное кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$-d[H_2T]/d\tau = k_{эф}[H_2T], \quad (2)$$

где $k_{эф}$ – эффективная константа скорости реакции, связанная с истинной константой скорости k_v соотношением

$$k_{эф} = k_v[MAC_2]^n. \quad (3)$$

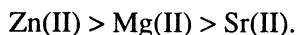
Для определения порядка реакции (n) по ацетату металла были построены зависимости $\lg k_{эф}$ от $\lg[MAC_2]$ (рис. 3). Порядок реакции по соли, рассчитанный графически, во всех случаях равен единице. Таким образом, комплексообразование H_2T в водных и спиртовых растворах с ацетатами Zn , Mg и Sr отвечает бимолекулярному механизму, как и для порфиринов [1]. Постоянство истинных констант скоростей реакции свидетельствует о том, что во всех случаях в реакции участвует только одна форма соли [1]. Экспериментальные данные показывают, что в этаноле реакция комплексообразования H_2T с ацетатом цинка протекает мгновенно. Введение в спиртовой раствор 7.5% уксусной кислоты приводит к уменьшению скорости реакции, и константы скорости приближаются по своему значению к константам скорости комплексообразования незамещенного тетраазапорфина в этаноле.

Таким образом, электроноакцепторные сульфогруппы, по-видимому, увеличивают степень поляризации связей $N-H$ реакционного центра порфирина и ускоряют тем самым реакцию комплексообразования. Замена этанола на метанол существенно не влияет на скорость реакции. Сравнение констант скоростей реакций образования комплекса цинка с H_2T в спиртах и воде с добавкой тритона X-100 показало, что скорость комплексообразования в водном растворе в ~50 раз превышает скорость реакции в спиртах. На примере октасульфобензилтетраазапорфина установлено, что добавка тритона X-100 в количестве 4% снижает скорость реакции в ~5 раз ($k_{эф}^{298} = 16.37 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в отсутствие тритона X-100; $k_{эф}^{298} = 3.43 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в присутствии тритона X-100; $c_{ZnAc_2}^\circ = 1.58 \times 10^{-3}$ моль/л; $c^\circ = 3.13 \times 10^{-6}$ моль/л). Этот опыт удалось осуществить, поскольку октасульфобензилтетраазапорфин в воде находится в мономерной форме и в отсутствие ПАВ [8]. По-видимому, в отсутствие ПАВ скорость комплексообразования с H_2T также будет выше.

Комплексы магния с порфиринами получают обычно в условиях металлоорганического синтеза. Комплексообразование солей стронция с порфиринами не изучалось. Высокая реакционная способность тетраазапорфина по сравнению с порфиринами с солями переходных металлов в пи-

ридине позволила изучить кинетику реакций его с ацетатом и перхлоратом магния в растворе [9]. Уникальная реакция образования комплекса магния с тетраазапорфином в пиридине оказалась возможной благодаря тем специфическим свойствам, которые придает молекуле порфирина азамещение, а именно [10]: 1) сильная поляризация связей N–H реакционного центра; 2) усиление ароматичности макроцикла при тетраазазамещении, ведущее к понижению энергии НВМО и стабилизации аниона тетрасульфокислоты, возникающего на стадии переходного состояния реакции комплексообразования.

Введение сульфогрупп в молекулу тетраазапорфина усилило комплексообразующую способность порфирина и позволило изучить комплексообразование с ацетатами магния и стронция в воде в сравнительно мягких условиях. При этом константа скорости реакции образования комплекса с магнием в пиридине в $\sim 10^5$ раз меньше константы скорости образования MgT в воде, хотя известно, что пиридин ускоряет реакцию комплексообразования с тетраазапорфинами [6]. Скорости образования комплексов с H_2T в воде уменьшаются в ряду:



Различие в скоростях образования определяется особенностями сольватной координационной сферы ацетатов и стерическими факторами. Практически ионы Mg^{2+} по координирующей спо-

собности в воде с H_2T приближаются к ионам Zn^{2+} , что является необычным для собственно порфиринов.

Высокая комплексообразующая способность тетрасульфокислоты тетраазапорфина позволяет синтезировать ряд металлокомплексов в мягких условиях (табл. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
2. Linstead R.P., Whalley M. // J. Chem. Soc. 1952. P. 4839.
3. Чижова Н.В. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1989. 14 с.
4. Органикум: практикум по органической химии. Т. II: Пер. с нем. М.: Мир, 1979. 444 с.
5. Козляк Е.И., Ерохин А.С., Яцимирский А.К. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 1. С. 76.
6. Березин Б.Д., Петров О.А., Хелевина О.Г. // Координац. химия. 1991. Т. 17. № 8. С. 1124.
7. Березин Б.Д. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 9. С. 1946.
8. Петров О.А., Хелевина О.Г., Березин Б.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 5. С. 25.
9. Стужин П.А., Хелевина О.Г., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 1. С. 82.
10. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Н.С. Ениколопьяна. М.: Наука, 1985. С. 83.

УДК 541.1-16.532.2:54

О МАКСИМАЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ
В РЯДУ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
СО СТРУКТУРОЙ ТИПА NaCl

© 1993 г. В. П. Жуков, Н. И. Медведева, Г. П. Швейкин

*Российская академия наук, Уральское отделение,
Институт химии твердого тела, Екатеринбург*

Поступила в редакцию 04.08.92 г.

Полуэмпирическим квантово-химическим зонным методом Хюккеля и неэмпирическим линейным методом "muffin-tin"-орбиталей исследованы электронная структура и химическая связь в ряду тугоплавких соединений со структурой типа NaCl: NbC, NbC_{0.75}B_{0.25}, NbC_{0.75}N_{0.25}, Nb_{0.75}Mo_{0.25}C, Nb_{0.75}Zr_{0.25}C. Для NbC вычислены заселенности перекрывания связей Nb–Nb и Nb–C, для всей группы соединений – энергия атомизации, связывающее и антисвязывающее давления электронно-ядерной системы. На основании расчетов показано, что в отличие от укоренившегося мнения о том, что максимальная прочность химической связи соответствует концентрации валентных электронов KBЭ-8 (н_г формульную единицу), на самом деле максимум характеристик прочности в зависимости от KBЭ сдвинут к KBЭ ≈ 9.

Тугоплавкие соединения переходных металлов (ТС) со структурой типа NaCl состава MeX, где Me = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb, Hf, Ta; X = C, N, благодаря уникальному набору их физико-химических свойств [1, 2] издавна привлекают внимание исследователей. Поскольку основной сферой использования подобных бинарных фаз, а также твердых растворов на их основе является применение в составе композитного металлорежущего инструмента и высокопрочных покрытий, большое значение имеет вопрос о закономерностях изменения прочности химической связи в рядах подобных соединений в зависимости от концентрации валентных электронов (KBЭ). Общепринятым здесь является мнение о том, что максимальная прочность химической связи достигается при KBЭ, равной 8, т.е. в случае TiC, ZrC, ScN, YN.

Теоретической подоплекой подобного мнения являются многочисленные расчеты электронного строения ТС, показывающие, что при KBЭ = 8 уровень Ферми расположен в минимуме плотности состояний между зоной гибридных 2pX, ndMe-состояний и зоной металлоподобных ndMe-состояний и, по-видимому, отделяет связывающие состояния от антисвязывающих [3]. Однако в более поздних квантово-химических исследованиях (в частности, в первопринципных расчетах энергии атомизации и модуля упругости [4]) были получены результаты, позволяющие усомниться в этом положении. В данной работе мы приводим результаты квантово-химических исследований, позволяющих убедиться в том, что на самом деле максимальная прочность химической

связи достигается в ряду ТС со структурой типа NaCl при KBЭ больше или равной 9, и объясняем причину этого сдвига.

В качестве расчетного метода был принят полуэмпирический зонный метод с параметризацией матричных элементов по схеме Хюккеля. Значения параметров метода, потенциалов ионизации и параметров базисных атомных орбиталей слэтеровского типа были взяты из работы [5]. Данным методом была рассчитана электронная зонная структура типичного ТС указанного вида – карбида ниобия, а также, для выяснения общности полученных выводов, – зонная структура гипотетического кубического карбида молибдена. Наряду с плотностями зонных состояний и дисперсионными кривыми вычислялись заселенности перекрывания кристаллических орбиталей (ЗПКО)

$$q_{\mu\nu}(E) = S_{\mu\nu} \int_{BZ} d^3k \int_{-\infty}^E C_{\mu}^*(\epsilon_k) C_{\nu}(\epsilon_k) \delta(E - \epsilon_k) d\epsilon_k. \quad (1)$$

Здесь μ и ν – индексы, соответствующие типам атомных орбиталей, для которых вычисляются ЗПКО; $S_{\mu\nu}$ – интегралы перекрывания атомных орбиталей; BZ – зона Бриллюэна. Интеграл по d^3k включает все типы состояний неприводимой части зоны Бриллюэна, в интеграл по $d\epsilon_k$ входят коэффициенты разложения кристаллических орбиталей, соответствующие выбранным μ - и ν -атомным орбиталям.

Очевидно, что величины

$$q_{AB}(E) = \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} q_{\mu\nu}(E) \quad (2)$$

характеризуют вклад кристаллических орбиталей с энергией вблизи E в химическую связь между атомами А и В, а интегральные величины

$$Q_{AB} = \int_{-\infty}^{E_F} q_{AB}(E) dE \quad (3)$$

являются зонными аналогами обычных заселенностей перекрывания между атомами А и В, широко применяемыми как в квантовой химии молекул, так и в кластерных исследованиях электронной структуры ТС [4]. Для подтверждения правильности выводов, получаемых из расчетов ЗПКО, для карбида ниобия и ряда соединений на его основе (см. табл. 1) линейным методом "muffin-tin"-орбиталей (ЛМТО) были выполнены неэмпирические самосогласованные расчеты зонной структуры, энергии атомизации и парциальных давлений электронно-ядерной системы кристалла. Детали расчетов соответствовали ранее опубликованным для карбонитридов титана [6].

Полная плотность состояний для карбида ниобия, согласно расчетам по методу Хюккеля, приведена на рис. 1. Сопоставление с известными данными по зонной структуре подобных соединений [4] показывает, что, несмотря на модельный характер расчетов, зонная структура воспроизводится в методе Хюккеля вполне удовлетворительно. Обращает на себя внимание то, что уровень Ферми находится на левом из двух узких пиков плотности состояний.

В более строгих расчетах зонной структуры подобные пики присутствуют в виде "плеча", рас-

Таблица 1. Расчетные значения энергетических характеристик химической связи соединений ниобия: энергии атомизации E_{at} , связывающего и антисвязывающего давления электронно-ядерной системы p_a и p_b

Соединение	E_{at} , Ry	$-p_b$, Мбар	p_a , Мбар
NbC	1.666	1.205	1.530
NbC _{0.75} B _{0.25}	1.624	1.214	1.485
NbC _{0.75} N _{0.25}	1.587	1.098	1.323
Nb _{0.75} Mo _{0.25} C	1.645	0.802	1.006
Nb _{0.75} Zr _{0.25} C	1.631	0.764	1.159

положенного на низкоэнергетическом склоне зоны металлических состояний, которая на рис. 1 имеет среднюю энергию -8 эВ. Как было показано в [7], данные пики обусловлены сгущением зонных состояний вблизи состояния Γ_{15} , являющегося верхней границей гибридной зоны (пик вблизи -9.6 эВ), и вблизи состояния Γ'_{25} (пик вблизи -9 эВ). В [7] было показано также, что наличие указанных сгущений плотности состояний определяет величину температурного коэффициента магнитной восприимчивости подобных ТС; в [7] объяснен и механизм этого влияния. Эти же состояния, как будет видно далее, определяют и сдвиг максимума прочности химической связи к КВЭ больше 9.

На рис. 2 и 3 для карбида ниобия приведены заселенности перекрывания, согласно (2), для связей ниобий-углерод и ниобий-ниобий вместе с соответствующими интегральными кривыми. Как и ожидалось, состояния в интервале энергии от -14.5 до -11 эВ являются сильно связывающими относительно взаимодействия ниобий-уг-

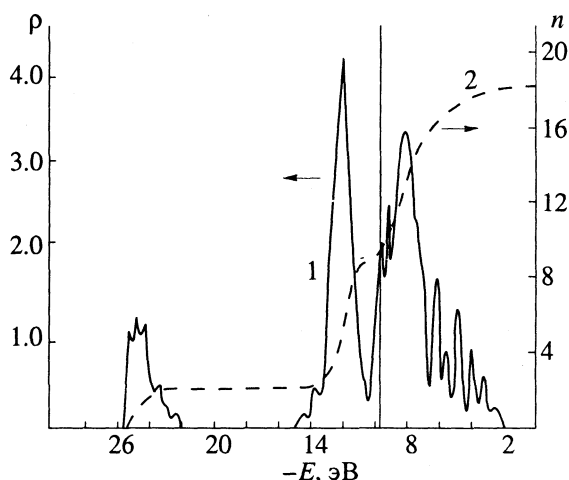


Рис. 1. Полная плотность состояний (ρ , эВ $^{-1}$) и полное число состояний (n , электрон) в зависимости от энергии для карбида ниобия (кривые 1 и 2 соответственно).

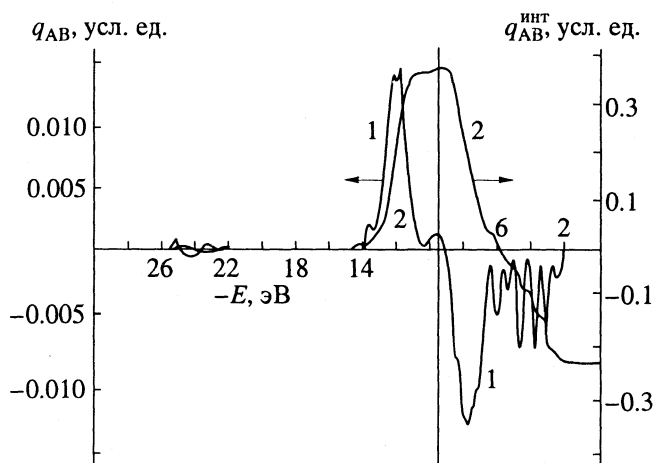


Рис. 2. Заселенность перекрывания q_{AB} для связи ниобий-углерод (1) и соответствующая интегральная кривая q_{AB}^{int} (2).

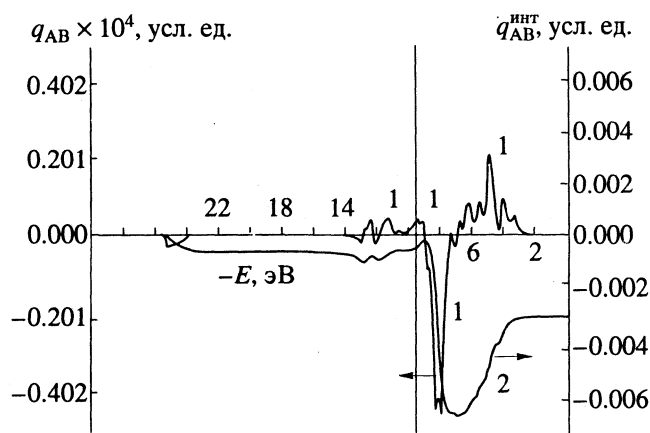


Рис. 3. Заселенность перекрытия q_{AB} для связи ниобий–ниобий (1) и соответствующая интегральная кривая q_{AB}^{int} (2).

лерод. Неожиданным является то, что наличие двух пиков плотности состояний при $E = -9.6$ и -9 эВ, которые имеют лишь незначительный вклад от орбиталей углерода, приводит к появлению на уровне Ферми дополнительного связывающего вклада во взаимодействие ниобий–углерод, который и сдвигает максимум кривой q_{AB} к КВЭ = 9 при энергии -9 эВ. И лишь при энергии свыше -7.8 эВ появляются антисвязывающие состояния с отрицательными значениями q_{AB} .

Заселенности перекрытия для связей ниобий–ниобий оказываются весьма малыми и отрицательными, что находится в качественном соответствии с результатами предыдущих оценок энергетики химической связи в карбиде ниобия методом ЛМТО [8]. В интервале энергии от -9.6 до -7 эВ находится малый положительный пик заселенности перекрытия, что также способствует сдвигу максимума заселенности к КВЭ свыше 9. Зонную структуру и кривые заселенности перекрытия для карбида молибдена мы не

приводим по причине их близости к данным для карбида ниобия. На кривой заселенности перекрытия для связи Мо–С наблюдается максимум при КВЭ = 10.

В табл. 1 приведены вычисленные методом ЛМТО характеристики прочности химической связи в карбиде ниобия и ряде соединений на его основе, имеющих КВЭ < 9 ($NbC_{0.75}B_{0.25}$, $Nb_{0.75}Zr_{0.25}C$) и КВЭ > 9 ($NbC_{0.75}N_{0.25}$, $Nb_{0.75}Mo_{0.25}C$). Как показано в [4], в ряду соединений с одной и той же структурой абсолютное значение связывающего давления пропорционально напряжению разрыва химической связи в условиях всестороннего растяжения, а антисвязывающее давление пропорционально объемному модулю упругости. Данные табл. 1 подтверждают то, что максимум характеристик прочности химической связи наблюдается для соединений на основе NbC вблизи концентрации валентных электронов, равной 9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Том Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 294 с.
2. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
3. Neckel A. // Intern. J. Quantum Chemistry. 1983. V. 23. No. 4. P. 1317.
4. Ивановский А.Л., Жуков В.П., Губанов В.А. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. М.: Наука, 1991. 224 с.
5. Wijeysekara S.D., Hoffman R. // Organometallics. 1984. V. 3. No. 7. P. 949.
6. Zhukov V.P., Gubanov V.A., Jepsen O. et al. // Philos. Magazine. B. 1988. V. 58. No. 2. P. 139.
7. Жуков В.П., Губанов В.А. // Металлофизика. 1989. Т. 11. № 5. С. 3.
8. Жуков В.П., Губанов В.А. // Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 10. С. 1665.

УДК 539.192:541.183

ЛОКАЛИЗАЦИЯ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЗАРЯДОВОЕ
СОСТОЯНИЕ КАТИОНОВ В АКТИВНЫХ ЦЕНТРАХ
ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН ТИПОВ NAFION И FLEMION.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

© 1993 г. И. К. Воронцова, И. Д. Михейкин

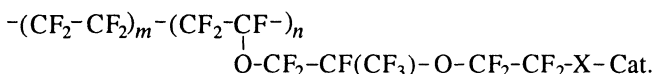
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 16.11.92 г.

Полуэмпирическими квантово-химическими методами ССП МО ЛКАО в приближениях CNDO/BW и MNDO проведены модельные расчеты (в кластерном приближении) ионогенных групп перфторированных мембран типов Nafion и Flemion в H-, Li- и Na-формах. Изучены электронные и энергетические свойства функциональных групп указанных мембран. Показано, что предложенные кластерные модели удовлетворительно передают физико-химические свойства активных центров мембран и могут быть использованы для расчета их адсорбционных свойств.

В настоящее время большое число работ посвящено экспериментальным исследованиям методами ИК-, ЯМР-, ЭПР- и γ -спектроскопии микроструктуры и функциональных групп мембран типов Nafion и Flemion (см., например, [1, 2]). Большое внимание уделяется также изучению связи строения и энергетических свойств (в отношении сорбции и диссоциации) функциональных групп мембран с макроскопическими параметрами процессов транспорта через мембраны, особенно с селективностью этих процессов [3]. Корректная интерпретация экспериментальных спектральных данных требует знания электронного строения, геометрии и энергетических параметров взаимодействия с адсорбированными молекулами функциональных групп мембран. Такая информация может быть получена методами квантовой химии, использующими для расчетов кластерные модели. Ранее нами [4] были предложены модели для мембран типа Nafion в H- и Li-формах.

В настоящей работе приводятся результаты систематических расчетов модельных кластеров функциональных групп мембран типов Nafion и Flemion в H-, Li- и Na-формах, отличающихся типом кислотного остатка, с целью корректного выбора кластеров минимального размера:



X = SO₃ (Nafion), CO₂ (Flemion); Cat – катион; отношение m/n определяет эквивалентный вес мембраны.

Расчеты проводились полуэмпирическими квантово-химическими методами ССП МО ЛКАО в приближениях CNDO/BW [5, 6] и MNDO

[7, 8]. Полученные на этом этапе данные о геометрии, электронных и энергетических свойствах исследуемых групп позволили не только выбрать кластеры оптимального размера для расчетов адсорбционных свойств, но и сопоставить свойства активных центров мембран Nafion и Flemion в ряду различных катионзамещенных форм.

В качестве критерия правильности выбора кластеров рассматривались, как и в [9], относительная стабильность рассчитанной энергии связи катиона функциональной группы полимера, а также распределение электронной плотности в кластере и соответствующем анионе при изменении размеров кластеров и природы граничных атомов. Энергия связи катиона оценивалась по формуле $\Delta E_{Cat}^+ = E_{ao} - E_{кл}$, где $E_{кл}$ и E_{ao} – полные энергии нейтрального кластера и анионного остатка соответственно. Рассчитывались кластеры состава A-(CF₂)_n-B-Cat, где A = H, F, HO, CF₃O – граничные группы; B = SO₃ (Nafion), CO₂ (Flemion); Cat = H, Li или Na; n = 1, 2 в соответствии с реальным составом функциональных групп. Расчеты для H-форм проводились методом CNDO/BW и MNDO, а для Na(Li)-форм – только методом CNDO/BW (MNDO) из-за отсутствия удовлетворительной параметризации в стандартных версиях данных методов для этих элементов; проводилась частичная оптимизация геометрии.

В табл. 1 приведены рассчитанные для Nafion и Flemion энергии связи катионов (ΔE_{Cat}^+) и эффективные заряды на катионах (q). В табл. 2 приведены данные о перераспределении отрицательного заряда в ионном остатке кластера A-CF₂-B-H.

Таблица 1. Энергия связи катионов H^+ , Li^+ , Na^+ (ΔE_{Cat}^+ , эВ) и величины заряда на катионе (q , е) для кластеров $A-(CF_2)_n-SO_3-Cat$ и $A-(CF_2)_n-CO_2-Cat$, моделирующих Nafion и Flemion соответственно, при равновесных расстояниях r_{O-Cat} ($A = H, HO, F, CF_3O$ – граничная группа атомов; $Cat = H, Li, Na$ – катионная форма мембраны, $n = 1, 2$)

A	n	CNDO/BW		MNDO		MNDO		CNDO/BW	
		ΔE_{H}^{+}	q	ΔE_{H}^{+}	q	ΔE_{Li}^{+}	q	ΔE_{Na}^{+}	q
A-(CF ₂) _n -SO ₃ -Cat									
H	1	13.94	0.440	11.94	0.247	7.14	0.560	4.27	0.922
H	2	13.67	0.443	11.63	0.249	5.99	0.506	3.87	0.924
HO	1	13.82	0.442	11.71	0.250	6.07	0.506	4.21	0.923
HO	2	13.59	0.444	11.56	0.251	5.93	0.511	3.85	0.924
F	1	13.37	0.454	11.34	0.253	5.84	0.576	3.91	0.925
F	2	13.23	0.452	11.24	0.254	5.71	0.514	3.62	0.926
CF ₃ O	2	13.16	0.451	11.19	0.254	5.63	0.582	3.56	0.927
A-(CF ₂) _n -CO ₂ -Cat									
H	1	13.22	0.380	12.19	0.227	6.27	0.589	3.23	0.897
H	2	12.89	0.387	12.53	0.237	5.91	0.607	2.59	0.902
HO	1	13.13	0.386	12.73	0.231	6.05	0.601	3.14	0.900
HO	2	12.77	0.390	12.44	0.234	5.81	0.611	2.54	0.903
F	1	12.67	0.399	12.33	0.237	5.76	0.615	2.78	0.903
F	2	12.38	0.399	12.13	0.243	5.60	0.620	2.29	0.905
CF ₃ O	1	12.47	0.403	12.20	0.237	5.60	0.616	2.63	0.905
CF ₃ O	2	12.29	0.403	12.08	0.237	5.51	0.621	2.21	0.907

Таблица 2. Полученное в рамках CNDO/BW перераспределение отрицательного заряда в ионном остатке кластеров $A-(CF_2)_n-B-H$, на группах атомов при удалении катиона, в % к полному перераспределяющемуся по ионному остатку отрицательному заряду Σ , е ($B = SO_3$ (Nafion) и CO_2 (Flemion, значения в скобках), $n = 1, 2$; группа $CF_2(I)$ – ближайшая к B)

A	n	B	CF ₂ (I)	CF ₂	A	Σ
H	1	50.1(46.7)	30.5(38.2)	–	19.4(15.1)	0.560(0.619)
H	2	45.3(46.4)	25.1(28.9)	14.2(0.7)	15.4(22.1)	0.556(0.612)
OH	1	48.0(46.2)	29.8(36.0)	–	22.2(17.8)	0.546(0.534)
OH	2	44.3(45.7)	24.3(29.2)	14.2(1.9)	17.2(23.1)	0.550(0.610)
F	1	50.3(53.1)	36.4(38.3)	–	13.3(9.0)	0.543(0.600)
F	2	45.1(49.9)	24.6(29.1)	19.1(5.9)	10.8(15.1)	0.549(0.600)
CF ₃ O	1	(44.9)	(34.1)	–	(20.9)	(0.597)
CF ₃ O	2	42.7(42.6)	23.0(26.1)	14.0(11.9)	20.3(19.3)	0.549(0.597)

Аналогичные данные были получены для Li- и Na-форм.

Расчеты гидратированных кластеров в H-форме проводились в рамках приближения CNDO/BW, удовлетворительно описывающего водородные связи. При этом рассматривались “короткие” ($n = 1$, $A = H$) кластеры (рис. 1) со стандартной геометрией, содержащие одну молекулу воды; межатомные расстояния r_{O-O} и r_{O-H} оптимизировались до достижения минимума полной энергии

гидратированного кластера. Величины теплот адсорбции (табл. 3) определялись по формуле

$$Q = E_{кл}^{гидр} - (E_{кл} + E_{H_2O}),$$

где $E_{кл}^{гидр}$, $E_{кл}$, E_{H_2O} – полные энергии гидратированного кластера, негидратированного кластера и молекулы воды соответственно.

Полученные расчетные данные (табл. 1, 2) позволяют сделать следующие выводы.

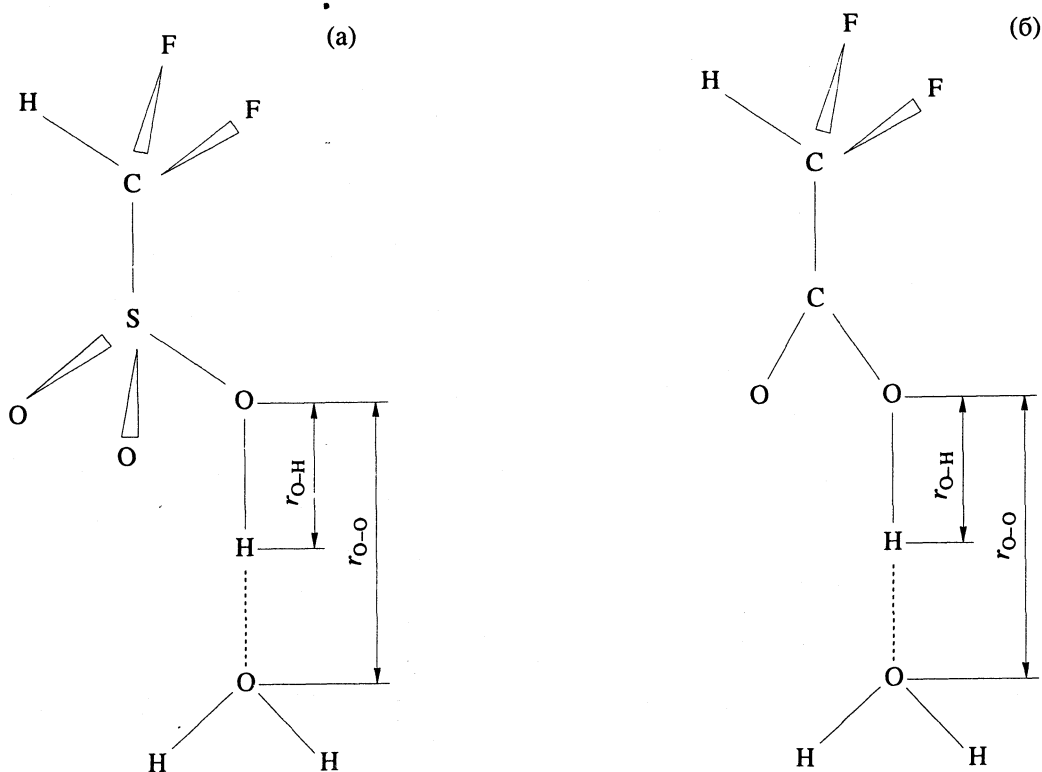


Рис. 1. Гидратированные кластеры, моделирующие: а – Nafion, б – Flemion; r_{O-O} , r_{O-H} – равновесные межатомные расстояния.

1. Увеличение длины фторуглеродной цепи кластера (n) приводит лишь к небольшому снижению энергии отрыва катиона (ΔE_{Cat}^+), в среднем на 0.15 эВ.

2. Изменение граничной группы атомов приводит к такому же снижению энергии отрыва катиона (на ~0.15 - 0.2 эВ) в ряду $H-NO-F-CF_3O$, что согласуется с изменением электроотрицательности групп в указанном ряду.

3. Заряд на катионе слабо (в пределах нескольких сотых долей e) зависит от природы граничной группы и величины кластера.

4. Перераспределенный при удалении катиона отрицательный заряд на 70 - 80% локализуется на фрагменте $-CF_2-COO$ ($-CF_2-SO_3$) для моделей обоих типов мембран (табл. 2).

Все это, а также стабильность геометрии модельных кластеров позволяет использовать для последующих сравнительных расчетов адсорбционных свойств “короткие” кластеры, содержащие одну группу CF_2 ($n = 1$) и простейшую граничную группу $A = H$.

Полученные величины ΔE_{Cat}^+ показывают, что расчеты правильно передают увеличение способности к диссоциации различных катионных форм обеих мембран в ряду $H-Li-Na$ в соответствии с XI рядом селективности по Эйзенману [10].

Особо отметим, что оптимизация геометрии кластеров, моделирующих Li-форму Flemion, привела к структуре с эквивалентными атомами кислорода ионогенной группы COO (рис. 2). Этот результат является аномальным по сравнению с данными, полученными для других катионных форм Flemion, а также по отношению ко всем рассмотренным формам Nafion. Отмеченный результат можно связать с данными работы [11], авторы которой на основании ИК-спектроскопических исследований мембраны, полученной прививкой полиакриловой кислоты на фторуглеродную матрицу, предложили аналогичную структуру для группы $-COO-Li$.

Как предполагалось в [12, 13], бренстедовская кислотность может быть оценена как с помощью энергий отрыва протона (ΔE_H^+), так и по величине эффективного заряда на протоне (q_H). Полученные данные (табл. 1) показывают, что тенденция

Таблица 3. Теплоты адсорбции воды (Q , кДж/моль) на кластерах, моделирующих Nafion и Flemion, и равновесные межатомные расстояния (r , Å), полученные в рамках приближения CNDO/BW

Кластер	Q	r_{O-O}	r_{O-H}
$H-CF_2-SO_3-H \dots H_2O$	72	2.37	1.07
$H-CF_2-CO_2-H \dots H_2O$	53	2.44	1.0

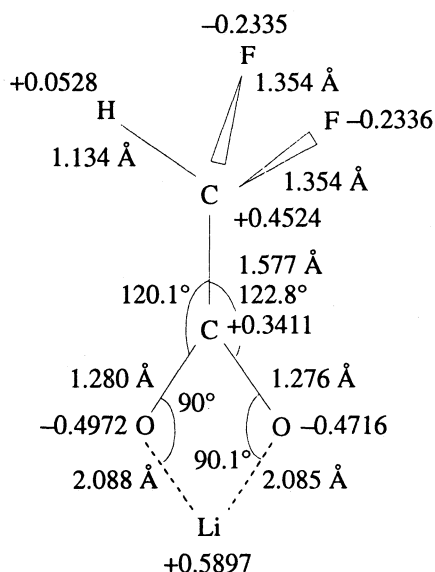


Рис. 2. Геометрия и зарядовое распределение в кластере, моделирующем Li-форму Flemion.

к увеличению кислотности кластера с ростом электроотрицательности его граничной группы и длины фторуглеродной цепи (n) удовлетворительно передается снижением величины ΔE_{H}^+ для кластеров, моделирующих оба типа мембран. Вместе с тем известно, что Nafion и соответствующая ему трифторметансульфокислота являются более сильными кислотами, чем Flemion и трифторуксусная кислота соответственно. Функция кислотности Гаммета H_0 составляет $-(10 - 12)$ для Nafion [15], -14.1 для $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ [16] и 2.39 для раствора с мольной долей CF_3COOH , равной 0.6 [17]. Кажущиеся значения pK_a для Nafion и Flemion составляют <1 и 1.9 [18]. По кислотным свойствам Nafion сравним с концентрированной серной кислотой. Соотношение величин ΔE_{H}^+ , полученных в рамках приближения MNDO, согласуется с описанными выше кислотными свойствами исследуемых мембран. Вместе с тем мы должны отметить, что аналогичные расчеты ΔE_{H}^+ в рамках CNDO/BW в этом отношении не дают удовлетворительных результатов. Что касается эффективного заряда на протоне, то величины q_{H} правильно передают кислотные свойства изучаемых мембран при изменении строения кластера – q_{H} увеличивается с ростом длины цепи (n) и электроотрицательности граничной группы кластера.

Отметим также, что расчетные теплоты адсорбции Q воды на исследуемых кластерах (табл. 4), согласующиеся с экспериментальными данными (54 кДж/моль – для Nafion [14]), также могут быть использованы для оценки кислотных свойств мембраны. Очевидно, что большая величина Q для Nafion (72 кДж/моль) по сравнению с

Flemion (53 кДж/моль) свидетельствует о большей подвижности протона в сульфокатионитовой мембране и, следовательно, о более высокой кислотности. Приведенные также в табл. 4 равновесные межатомные расстояния $r_{\text{O-O}}$ и $r_{\text{O-H}}$, характеризующие кластеры с минимальной полной энергией, представляются разумными. Более подробно адсорбционные свойства перфторированных мембран будут обсуждаться в следующем сообщении.

Таким образом, в данной работе предложены кластерные модели, удовлетворительно описывающие известные физико-химические свойства активных центров перфторированных мембран Nafion и Flemion, а также показано, что кислотность исследуемых полимерных систем может быть оценена по величине эффективного заряда на протоне q_{H} . Оценки взаимодействия молекул воды с кислотными группами полимеров показали, что предложенные кластерные модели могут быть использованы для исследования адсорбционных свойств перфторированных ионообменных мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимаев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 238 с.
2. Haruhisa M., Yashio S., Masaaki Y. // Asahi gacety kankyo kokoku. Repts. Res. Lab. Asahi Class Co. 1987. V. 37. No. 2. P. 241.
3. Мембраны. Ионные каналы / Под ред. Ю.А. Чизмадзе. М.: Мир, 1981.
4. Васюткин Н.Ф., Воронцова И.К., Михейкин И.Д., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1302.
5. Boyd R.Y., Whithead M.A. // J. Chem. Soc. 1972. V. 1. P. 73.
6. Boyd R.Y., Whithead M.A. // Ibid. 1972. V. 1. P. 81.
7. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. No. 15. P. 4899.
8. Dewar M.J.S., Thiel W. // Ibid. 1977. V. 99. No. 15. P. 4907.
9. Михейкин И.Д., Абронин И.А., Жидомиров Г.М. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 4. С. 1050.
10. Eisenmann G. // Biophys. 1962. J. 2 (suppl 2). P. 259.
11. Levy L., Muzzi M., Hurwitz H.D. // J. Chem Soc. Faraday Trans. 1982. V. 78. P. 1001.
12. Михейкин И.Д., Абронин И.А., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 6. С. 1580.
13. Михейкин И.Д., Лумпов А.И., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б. // Там же. 1978. Т. 19. № 4. С. 1053.
14. Дюплесси Р., Эскоубе М., Родмак Б. и др. // Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984. С. 443.
15. Sondheim S.J., Bunce H.J., Fyfe C.A. // JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys. 1986. V. C26. No. 3. P. 353.
16. Grondin J., Sagnes R., Comteyras A. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1976. P. 1179.
17. Lochester C.H. Acidity Function. N.Y.: Acad. Press, 1970.
18. Twardowski Z., Yeager H.L., O'Dell B. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. No. 2. P. 328.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.9

ЧЕТЫРЕ “ПРАВИЛЬНЫЕ” ФОРМЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 1993 г. Г. Г. Филиппов, А. И. Горбунов

Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений, Москва

Поступила в редакцию 25.11.92 г.

Введено понятие конфигурации периодической системы химических элементов как последовательности s -, p -, d - и f -векторов-столбцов. Показано, что существуют четыре “правильные” конфигурации, сохраняющие порядок нумерации элементов при движении по строкам конфигурации слева направо и сверху вниз, при переходе от одной строки к другой; каждая из этих конфигураций, в том числе и $sfdp$ -конфигурация, отвечающая длиннопериодной форме таблицы Д.И. Менделеева, не исключает, а дополняет три другие при описании и объяснении свойств химических элементов и их соединений.

Многоэлектронные атомы химических элементов в приближении центрального поля характеризуются набором nl -орбиталей, где n – главное квантовое число и l – орбитальное квантовое число [1]. Во всех известных к настоящему времени атомах в основных состояниях заполнены только орбитали с $n = 1, 2, 3, \dots, 7$ и $l = s, p, d, f$. Поэтому, в соответствии с типом последней заселяемой электронами орбитали, классификацию химических элементов можно основывать на существовании четырех блоков: s -, p -, d - и f -элементов. Графическое представление всей совокупности элементов – периодическую систему химических элементов – также можно рассматривать на блочной основе.

Если представить каждый блок в виде вектора-столбца, например $(1s, 2s, 3s, \dots, 7s)^T$, то периодическую систему химических элементов можно определить как набор конфигураций – двумерных таблиц, состоящих из s -, p -, d - и f -векторов и отличающихся друг от друга порядком следования векторов и их взаимным расположением. Так, периодическая система Д.И. Менделеева (длиннопериодный вариант) соответствует $sfdp$ -конфигурации, в которой первым стоит вектор-столбец s и далее другие векторы в порядке их перечисления. Недавно предложенная $spdf$ -конфигурация [2] также является одной из реализаций периодической системы. Однако если в случае $sfdp$ -конфигурации при движении слева направо по строкам конфигурации элементы, входящие в различные векторы-столбцы, можно расположить в порядке возрастания их атомного номера, то в случае $spdf$ -конфигурации этого сделать нельзя. Поскольку расположение элементов в порядке увеличения атомных номеров отражает фундаментальную физическую закономерность – последовательность заполнения элек-

тронных оболочек, то наибольший интерес имеют конфигурации типа $sfdp$.

Полное число возможных конфигураций периодической системы химических элементов равно 24 (число перестановок на множестве символов s, p, d, f). Возникает вопрос о числе конфигураций, назовем их правильными, в которых сохраняется порядок нумерации элементов, как вдоль отдельной строки конфигурации, так и при переходе от одной строки к другой.

1. ПОСТРОЕНИЕ ПРАВИЛЬНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ “ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ”

Задача построения правильных конфигураций периодической системы химических элементов является по своей сути комбинаторной задачей [3]. На множестве химических элементов мы выделяем четыре подмножества s -, p -, d - и f -элементов и исследуем вопрос о том, сколько существует конфигураций, сохраняющих порядок нумерации элементов при движении по строкам конфигурации слева направо и при переходе от одной строки к другой. Для решения этого вопроса будем использовать специальную структуру нашей задачи – существование отношения частичной упорядоченности на множестве nl -уровней.

Образуем прямое произведение $n \times l$ множеств квантовых чисел $\{n\}$ и $\{l\}$, которое, в свою очередь, является множеством всех пар $\{nl\}$. Зададим на этом множестве отношение порядка, исходя из установленной эмпирически и справедливой для большинства элементов последовательности

l
 f
 d
 p
 s

			$4f$	$5f$		
		$3d$	$4d$	$5d$	$6d$	
	$2p$	$3p$	$4p$	$5p$	$6p$	
$1s$	$2s$	$3s$	$4s$	$5s$	$6s$	$7s$

$n =$
 $n + l$

8
 7
 6
 5
 4
 3
 2
 1

	$5f$		$6d$			
$4f$		$5d$		$6p$		$7s$
	$4d$		$5p$		$6s$	
$3d$		$4p$		$5s$		
	$3p$		$4s$			
$2p$		$3s$				
	$2s$					
$1s$						

$n - l =$

1
 2
 3
 4
 5
 6
 7

(a)
 (b)

Рис. 1. Клеточные диаграммы прямого произведения $n \times l$ в координатах n, l (a) и $n - l, n + l$ (б).

заполнения орбиталей электронами в основных состояниях [1]:

$$\begin{aligned}
 1s \leq 2s \leq 2p \leq 3s \leq 3p \leq 4s \leq 3d \leq 4p \leq 5s, \\
 5s \leq 4d \leq 5p \leq 6s \leq 4f \leq 5d \leq 6p \leq 7s, \\
 7s \leq 5f \leq 6d.
 \end{aligned} \quad (1)$$

Множество $n \times l$ и отношение порядка на нем удобно изобразить графически в виде прямоугольной решетки типа шахматной доски (рис. 1a), где элементам множества n и l поставлены в соответствие орбитали (уровни) nl , а последовательность их заполнения показана стрелками, идущими по диагоналям решетки.

Семейству диагоналей, вдоль которых происходит заполнение уровней, отвечает уравнение $n + l = \text{const}$. Поэтому более наглядно отношение порядка на множестве $n \times l$ можно представить, если перейти к новым координатам $n - l$ и $n + l$. В этих координатах nl -уровни расположены так, как показано на рис. 1б (пустым клеткам соответствуют нереализуемые в природе дробные значения l). Теперь правило, лежащее в основе последовательности (1), становится совершенно очевидным: заполнение орбиталей происходит в порядке увеличения суммы квантовых чисел $n + l$, а при фиксированном значении суммы – в порядке увеличения их разности $n - l$, т.е. в порядке

увеличения n и уменьшения l . Это правило в явной форме впервые, по-видимому, было сформулировано Э. Маделунгом [4], а затем переоткрыто и всесторонне проанализировано в работах В.М. Клеchkовского [5].

На основе диаграммы рис. 1б легко построить правильную *fdps*-конфигурацию периодической системы химических элементов. Действительно, соблюдение отношения порядка (1) при движении по строкам диаграммы снизу вверх и слева направо влечет за собой и непрерывность увеличения атомных номеров элементов в той же последовательности. Для того чтобы перейти к привычной нумерации элементов сверху вниз и слева направо, достаточно разместить векторы-столбцы s, p, d и f так, как показано на рис. 2а. С учетом того, что каждая орбиталь s -типа занята двумя электронами, орбитали p -типа – шестью электронами, d -типа – 10 электронами, f -типа – 14 электронами, *fdps*-конфигурацию легко трансформировать в привычную поэлементную форму. При этом, в соответствии с современными представлениями, следует полагать, что заполнение $4f$ -орбиталей начинается с элемента La (атомный номер 57), а $5f$ – с элемента Ac (атомный номер 89). Соответственно орбитали $5d$ начинают заполняться с элемента Lu (атомный номер 71), а орбитали $6d$ – с элемента Lr (атомный номер 103) [2].

Имея *fdps*-конфигурацию, можно построить все остальные правильные конфигурации, используя две последовательные операции: параллельный перенос левого вектора конфигурации в положение правого вектора и сдвиг его на одну клетку вверх. На рис. 2б показана полученная таким образом *dpsf*-конфигурация, в которой, как и в исходной, сохраняется порядок нумерации элементов как вдоль строки, так и при переходе к новой строке. Аналогичным образом из *dpsf*-конфигурации получается *psfd*-конфигурация (рис. 2в) и из последней – *sfdp*-конфигурация (рис. 2г), которая соответствует при переходе к поэлементной форме привычному длиннопериодному варианту таблицы Д.И. Менделеева. Применяя указанные преобразования к *sfdp*-конфигурации, получим уже известную *fdps*-конфигурацию, т.е. все правильные конфигурации периодической системы химических элементов исчерпываются четырьмя конфигурациями, представленными на рис. 2.

Приведенные нами правильные конфигурации уже были предложены (с несущественными отличиями) ранее: *fdps*-конфигурация впервые появилась в работе [6], *dpsf* – в [7], *psfd* – в [8] и, наконец, прототип *sfdp*-конфигурации восходит к работе [9]. Отличия связаны, прежде всего, с расположением элементов H и He, имеющих одну занятую $1s$ -орбиталь. Без нарушения порядка нумерации элементов $1s$ -орбиталь в первых трех конфигурациях рис. 2 можно расположить на одной строке с $2s$ -орбиталью, слева от нее. Однако

(a)				1s
				2s
			2p	3s
			3p	4s
		3d	4p	5s
		4d	5p	6s
4f	5d	6p	7s	
5f	6d			

(б)				1s
				2s
			2p	3s
			3p	4s
3d	4p	5s		
4d	5p	6s	4f	
5d	6p	7s	5f	
6d				

(в)				1s
				2s
2p	3s			
3p	4s		3d	
4p	5s		4d	
5p	6s	4f	5d	
6p	7s	5f	6d	

1s				
2s				2p
3s				3p
4s		3d	4p	
5s		4d	5p	
6s	4f	5d	6p	
7s	5f	6d		

Рис. 2. Правильные конфигурации периодической системы химических элементов: а – *fdps*, б – *dpsf*, в – *psfd*, г – *sfdp*.

в рамках классификации на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы следует придерживаться именно конфигураций рис. 2. То обстоятельство, что элементы Н и He сильно отличаются от других *s*-элементов, лишь отражает общую тенденцию, касающуюся первых членов всех групп элементов-гомологов.

Необходимо отметить, однако, что каждая из первых трех конфигураций рис. 2 при своем появлении сравнивалась и сопоставлялась лишь с *sfdp*-конфигурацией. Выделение рассмотренных выше четырех конфигураций в отдельный класс правильных конфигураций позволяет выявить не только различия, но и объединяющее их начало: отображение в графической форме фундаментальной физической закономерности – последовательности заполнения одноэлектронных энергетических уровней в основном состоянии. Другие конфигурации, в которых никакое взаимное расположение векторов *s*, *p*, *d*, *f* не может сохранить порядок нумерации элементов, лишь констатируют наличие в природе четырех групп химических элементов и не дают никакой новой информации по сравнению с простым перечислением этих групп.

2. О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ “САМОЙ ПРАВИЛЬНОЙ” КОНФИГУРАЦИИ

В связи с существованием четырех правильных конфигураций возникает вопрос о возможности выделения из их числа “самой правильной” конфигурации. С точки зрения математики, такое выделение сделать нельзя, так как все правильные конфигурации равноправны, и нет оснований для выделения какой-либо одной из них. Однако с точки зрения таких наук, как физика и химия, ситуация иная, и все зависит от того, какие аспекты систематики химических элементов интересуют исследователя.

Действительно, если мы, как физики, будем интересоваться лишь электронной структурой атомов, то тогда *fdps*-конфигурация будет выглядеть предпочтительней, так как она в наиболее ясной форме отражает (*n* + *l*)-правило заселения атомных орбиталей электронами. С другой стороны, если мы, как химики, будем исследовать лишь периодичность химических и физических свойств элементов и их соединений, то тогда самой правильной для нас будет привычная длиннопериодная форма таблицы Д.И. Менделеева –

sfdp-конфигурация, в которой значительная часть указанных свойств объясняется двумя тенденциями: увеличением энергии ионизации и уменьшением радиусов атомов при движении слева направо по строке этой конфигурации. Наконец, при исследовании кристаллических структур элементарных веществ и их соединений удобно использовать *dpsf*- и *psfd*-конфигурации, что и было рекомендовано специалистами в этой области [8, 10].

Таким образом, не существует какой-либо одной самой правильной конфигурации периодической системы химических элементов, справедливой для всех случаев научной жизни. Каждая из рассмотренных правильных конфигураций не исключает, а дополняет другие три и все они равно пригодны для описания и объяснения окружающего нас мира химических элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985. С. 472.
2. Kibler M. // J. Mol. Struct. Theochem. 1989. V. 187. P. 83.
3. Тараканов В.Е. Комбинаторные задачи и (0,1)-матрицы. М.: Наука, 1985. С. 191.
4. Madelung E. Die Mathematischen Hilfsmittel der Physikers. B.: Springer, 1936. S. 359.
5. Клечковский В.М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения ($n + l$)-групп. М.: Атомиздат, 1968. С. 180.
6. Simmonds L.M. // J. Chem. Educ. 1948. V. 25. P. 658.
7. Pantelides S.T., Harrison W.A. // Phys. Rev. 1975. V. B11. P. 3006.
8. Акеев Н.В. Природа химической связи в металлических сплавах. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. С. 118.
9. Werner A. // Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft. 1905. B. 38. S. 914.
10. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. М.: Мир, 1983. С. 382.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.783:541.123.22

ИЗМЕНЕНИЯ ЛИОМЕЗОСТРУКТУРЫ ПРИ ИОННОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ

© 1993 г. Е. В. Попов, Е. В. Кононенко

Уральский политехнический институт, Екатеринбург

Поступила в редакцию 02.12.92 г.

Методами структурной морфометрии, инфракрасной спектроскопии и электрон-позитронной аннигиляции выявлены изменения структур кристаллизации, дипольных моментов молекулярных связей, радиуса свободного межмолекулярного объема лиомезоморфных водно-лецитиновых систем после введения хлорида калия в различных концентрациях. Полученные экспериментальные результаты интерпретированы модифицирующей ролью катионов калия и анионов хлора.

Одной из важнейших проблем изучения лиотропных жидких кристаллов является исследование структурного отклика мезоструктур на различные воздействия [1, 2]. Среди значительного числа модифицирующих факторов наибольший интерес представляют легко диссоциирующие в воде соли [3]. Это обусловлено как научным аспектом проблемы в связи с изучением ион-ионных взаимодействий в нативных биологических объектах [4], так и прикладным аспектом в связи с формированием устройств молекулярной электроники с заранее заданными свойствами [5].

При изучении структурного отклика в условиях модифицирования легкодиссоциирующими солями можно выделить несколько уровней анализа лиомезогенов:

1) надмолекулярный (текстурный) уровень, оцениваемый по особенностям формирования характерных текстур лиомезоморфной системы [6];

2) "субнадмолекулярный", характеризующий упаковку молекул в различных фазах, для исследования которого может быть привлечен метод электрон-позитронной аннигиляции [7];

3) молекулярный, связанный с поведением отдельных молекул и их сегментов и оцениваемый, например, по спектрам колебаний в инфракрасной области [8].

В данной работе взаимодополняющими методами структурной морфометрии, электрон-позитронной аннигиляции и инфракрасной спектроскопии исследованы изменения параметров структуры лиомезоморфных водно-лецитиновых систем при их модификации хлоридом калия.

Материалы и методики. Для приготовления исследуемых систем использовали ампулированный 10%-ный спиртовой раствор лецитина (производства Харьковского завода бакпрепаратов) и ампулированный водный раствор хлорида калия марки "х. ч."

Анализ особенностей изменения надмолекулярной структуры систем "лецитин-вода" с добавками хлорида калия в концентрациях от 0.01 до 10 масс. % проводили при повременном просмотре в поляризованном свете на микроскопе МБИ-15. Все образцы подвергали выдержке в стандартных условиях в плоском капилляре в условиях испарения влаги с краев препарата при 293 К. Просмотр структур кристаллизации осуществляли каждый час до сточасовой выдержки препарата.

Измерения спектров поглощения инфракрасного излучения проводили в фазе гидратированного геля лецитина на спектрометре UR-20.

Параметры электрон-позитронной аннигиляции определяли в квазикристаллических образцах лецитина (гидратированный гель – содержание воды 5%), а также в мицеллярном (25% лецитина–75% воды) и молекулярном (10% лецитина–90% воды) растворах с помощью автоматизированного спектрометра времени жизни позитронов, собранном по схеме быстро-быстрых совпадений с временным разрешением 380 пс.

Надмолекулярное агрегирование. При агрегировании в контрольных системах без ионных добавок в первую очередь формируются мицелиновые фигуры (формы), а затем конфокальные структуры и их модификации: полигональная структура, являющаяся метастабильной, и стабильная веерная структура, характеризующаяся высокой плотностью краевых дислокаций по границам соприкасающихся доменов.

Введение хлорида калия приводит к морфокINETическим различиям, проявляющимся уже после 1 - 3-часовой выдержки образцов. Так, в водных растворах, содержащих 25% лецитина, введение KCl в концентрациях от 0.1 до 1 масс. % вызывает существенное увеличение количества жидкокристаллических текстур в системе: площадь, занимаемая характерными текстурами, увеличивается на 30 - 40%. Введение же хлорида

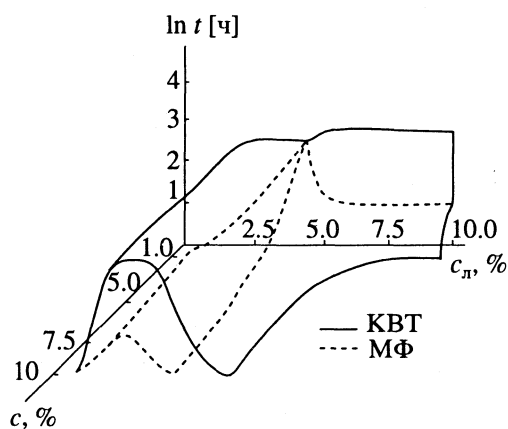


Рис. 1. Зависимость времени существования t характерных текстур системы "лецитин-вода-хлорид калия" от концентрации c_d лецитина и концентрации c хлорида калия: МФ – миелиновые формы, КВТ – конфокально-веерные текстуры.

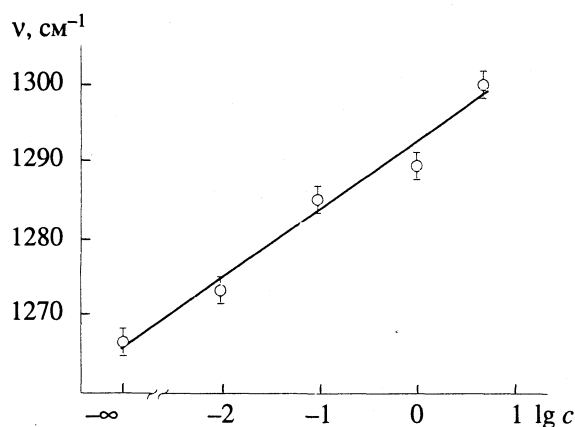


Рис. 2. Зависимость сдвига частоты ν поглощения связи $P=O$ от концентрации c хлорида калия в гидратированном геле лецитина по данным ИК-спектроскопии.

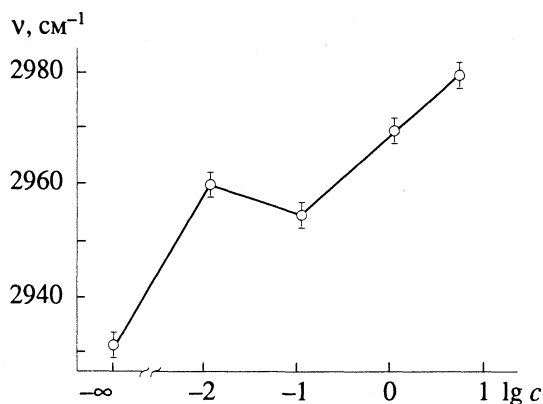


Рис. 3. Зависимость сдвига частоты ν поглощения связи $N-CH_3$ от концентрации c хлорида калия в гидратированном геле лецитина по данным ИК-спектроскопии.

калия в концентрациях от 5 до 10% приводит к некоторому уменьшению количества текстур, но увеличению сроков их существования на 1 - 2 сут.

В растворах с меньшим содержанием воды (50% лецитина) при введении KCl формируются классические веерные и полигональные текстуры. Процессы их формирования наиболее выражены в первые три часа. Установлено, что введение хлорида калия во всем диапазоне концентраций в систему с высоким содержанием лецитина сопровождается значительным уменьшением площади, занимаемой текстурами, и сокращением времени жизни лиотропной жидкокристаллической фазы.

На рис. 1 представлены трехмерные поверхности, описывающие времена жизни (в часах) миелиновых форм и конфокально-веерных текстур водно-лецитиновых систем в зависимости от концентраций лецитина и легкодиссоциирующей соли KCl. Видно, что наиболее резкие изменения в формировании текстур происходят при средних (~1%) концентрациях хлорида калия.

Это обуславливает предположение о различии характера встраивания ионов в зависимости от концентрации и о влиянии их на характер агрегирования. Для оценки влияния катион-анионных взаимодействий на изменения внутримолекулярных связей провели измерение спектров поглощения инфракрасного излучения ионно-модифицированными мезоструктурами.

Сдвиги частот поглощения. Идентификацию полос поглощения проводили в соответствии с данными работы [9].

Наблюдаемые спектры свидетельствуют о том, что практически нет сдвига частот поглощения при ионном модифицировании гидратированного геля лецитина по следующим внутримолекулярным связям: валентным колебаниям связи $P=O$ (995 см^{-1}) и деформационным колебаниям связи $C-N$ в группе $C-CH_3$ (1390 см^{-1}).

Вместе с тем, значительные сдвиги полосы поглощения наблюдаются для деформационных колебаний связи $-CH_2-$ (1470 см^{-1}), для валентных колебаний связи $P=O$ (рис. 2) и валентных колебаний связи $N-CH_3$ (рис. 3). Причем для азотсодержащей связи можно отметить резкий скачок частоты поглощения при введении в лиомезоморфную структуру малого количества (0.01%) хлорида калия. Такие сдвиги частот поглощения могут быть объяснены влиянием образовавшихся при диссоциации соли катионов калия и анионов хлора.

Так как поглощенная в пределах данной полосы электромагнитная энергия E инфракрасного излучения пропорциональна частоте ν , то

увеличение частоты означает увеличение поглощенной энергии:

$$\Delta\nu = \frac{1}{h} \Delta E.$$

Катионы калия за счет электростатического взаимодействия могут присоединяться к однократно ионизированным анионам кислорода в фосфорсодержащей группе молекулы лецитина, а анионы хлора – к положительно заряженному иону азота в головке молекулы лецитина. Такие взаимодействия могут ослаблять другие внутримолекулярные связи лецитина соответственно в фосфорсодержащей и азотсодержащей группах.

Процессы изменения молекулярных связей квазикристаллического лецитина при ионном модифицировании подтверждаются увеличением пиковой интенсивности фосфор- и азотсодержащих связей. И поскольку интенсивность A поглощенной электромагнитной энергии в рамках валентно-оптической модели равна [10]:

$$A = \frac{1}{N} \frac{\pi}{3c} \sum_k \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right)^2,$$

где N – число молекул поглотителя, μ – дипольный момент молекулярной связи, q – нормальная координата, k – степень вырождения нормального колебания, то увеличение интенсивности при фиксированных других параметрах однозначно свидетельствует об увеличении дипольного момента молекулярной связи.

При увеличении концентрации хлорида калия часть диссоциированных ионов формирует комплексы и происходит наложение солевой структуры на сетку водородных связей гидратированных оболочек молекул лецитина. Таким образом, с ростом концентрации соли происходит разрушение водородных связей, которое обуславливает рост частот валентных колебаний связи О–Н (3300 см^{-1}). Подтверждением разрушения водородных связей является некоторое уменьшение интегральной интенсивности в

данной полосе поглощения инфракрасного излучения.

Для определения размерного параметра ионно-модифицированных лиомезоструктур были проведены измерения параметров электрон-позитронной аннигиляции [11, 12] в исследованных системах, позволившие оценить изменения радиуса свободного межмолекулярного объема.

Изменения размера свободного объема. Обработку спектров времени жизни позитронов проводили по программе POSITRONFIT [13] разложением на сумму трех компонент, обусловленных аннигиляцией *para*-позитрония *p*-Ps квазисвободных позитронов и *pick-off*-аннигиляцией *ortho*-позитрония *o*-Ps соответственно. В связи с тем, что средние времена жизни первых двух компонент меньше или сравнимы по величине с временным разрешением спектрометра, в настоящем исследовании рассматривали лишь параметры долгоживущей компоненты (время τ и интенсивность I), обусловленные распадом *o*-Ps в свободном объеме молекулярной системы [14, 15].

Зависимости времени жизни и интенсивности долгоживущей компоненты от концентрации хлорида калия в исследованных системах представлены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что время τ резко возрастает при введении 0.01% хлорида калия в лецитиновый гель. Для данной квазикристаллической фазы время жизни ортопозитрония приобретает наибольшее значение при внедрении 1% ионного модификатора в лиомезоструктуру. Далее при увеличении концентрации соли время τ уменьшается. Для мицеллярного и молекулярного растворов скачки возрастания времени жизни *ortho*-позитрония при введении в мезоструктуру хлорида калия менее значительны.

Тенденции изменения интенсивности аналогичны (интенсивность падает при увеличении концентрации соли). Однако и в этом случае тенденция уменьшения интенсивности для квазикристаллической фазы носит более резкий характер, чем для мицеллярного и молекулярного

Таблица 1. Время жизни и интенсивность аннигиляции *ortho*-позитрония в лиомезоморфных водно-лецитиновых системах с различным содержанием хлорида калия

с, масс. %	Гель		Мицеллярный раствор		Молекулярный раствор	
	τ , нс	I , %	τ , нс	I , %	τ , нс	I , %
0	1.97 ± 0.05	22.5 ± 0.3	1.98 ± 0.05	23.0 ± 0.3	1.82 ± 0.04	26.6 ± 0.4
0.010	2.38 ± 0.06	17.3 ± 0.2	2.03 ± 0.04	23.5 ± 0.3	1.86 ± 0.03	24.0 ± 0.4
0.10	2.37 ± 0.07	17.7 ± 0.2	1.95 ± 0.04	23.4 ± 0.3	1.83 ± 0.04	23.9 ± 0.4
1.0	2.60 ± 0.08	16.8 ± 0.2	2.05 ± 0.05	21.8 ± 0.3	1.86 ± 0.04	22.8 ± 0.4
5.0	2.38 ± 0.08	16.3 ± 0.3	1.98 ± 0.06	22.3 ± 0.4	1.93 ± 0.04	20.4 ± 0.3
10.0	2.30 ± 0.07	16.1 ± 0.2	2.03 ± 0.04	19.3 ± 0.3	1.85 ± 0.04	20.9 ± 0.3

Примечание. Нормированный критерий достоверности для всех измерений не выше 1.150.

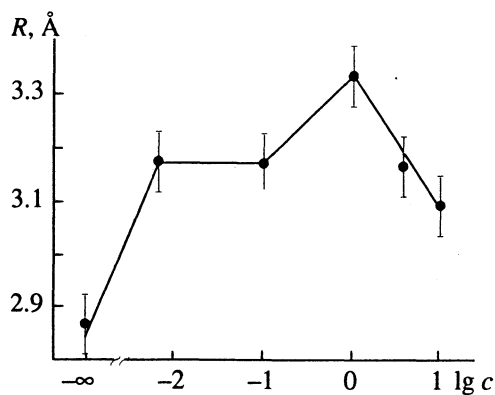


Рис. 4. Зависимость радиуса R свободного межмолекулярного объема в гидратированном геле лецитина от концентрации c хлорида калия.

растворов. Эти факты указывают на сходство структурных изменений при введении соли в разные фазы лиотропной системы.

Оценим размеры свободного объема в исследованных системах с помощью модели, развитой в работе [16]. В простейшем случае *орто*-позитроний в свободном объеме можно рассматривать как частицу в сферической симметричной потенциальной яме радиуса R_0 с бесконечно высокими стенками. Предположив, что pick-off-аннигиляция *o*-Ps происходит в гомогенном электронном слое толщиной $R_w = R_0 - R$ на границе ямы, для скорости аннигиляции в свободном объеме авторы [16] получили

$$\tau^{-1} = 2 \left[1 - \frac{R_w}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R_0} \right) \right]. \quad (1)$$

В результате экспериментов [15, 16] на молекулярных системах с известной величиной свободного объема установлено, что $R_w = 1.656 \text{ Å}$.

Полученные с помощью соотношения (1) оценки радиуса свободного объема R в зависимости от содержания ионной добавки в гидратированном геле лецитина представлены на рис. 4. Как следует из рис. 4, для фазы геля при введении 0.01% KCl радиус локального свободного объема резко увеличивается от 2.8 до 3.2 Å. Этот рост может быть обусловлен взаимодействием катионов калия с ионами O^- и анионов хлора с ионами N^+ в молекулах лецитина. Эти процессы приводят к значительному изменению характера структурной организации системы. Происходит перераспределение локального свободного объема, доступного для *o*-Ps, за счет слияния полостей. При этом совокупный свободный объем системы, характеризующий обычно [15] произведением τI (так как значение I пропорционально количеству мест локализации *орто*-позитрония), не изменяется.

С другой стороны, для мицеллярного и молекулярного растворов скачок радиуса свободного объема минимален и находится в пределах по-

грешности эксперимента. Такое поведение можно объяснить тем, что гель является более конденсированной фазой и поэтому уже малое содержание соли будет оказывать существенное влияние на упорядочение молекул. В мицеллярном растворе, где концентрация мезогена значительно меньше, необходимо большее количество соли для модифицирования структуры. Это согласуется с результатами измерения интенсивности. Так, если для геля скачок интенсивности происходит при введении 0.01% хлорида калия, то в мицеллярном растворе этот скачок замечен при 1%, а в молекулярном растворе — лишь при 5% добавки.

Отметим, что наибольшего значения радиус свободного межмолекулярного объема в геле лецитина достигает при концентрации ионного модификатора 1%. Это свидетельствует о “постепенности” процесса перестройки лиомезоморфной системы.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования позволяют сделать следующие выводы.

а) Наиболее значительные изменения параметров лиомезоструктуры и особенностей надмолекулярного агрегирования при введении хлорида калия наблюдаются в квазикристаллической фазе лецитина — гидратированном геле, что свидетельствует о существенном влиянии ионной добавки легкодиссоциирующей соли именно на структуру мезогена, а не на структуру растворителя.

б) Резкие изменения параметров лиомезоморфной структуры происходят уже при относительно малых количествах (0.01%) примеси. Это позволяет предположить, что электростатическое взаимодействие между катионами калия и анионами хлора, с одной стороны, и ионами кислорода и азота — с другой, играет значительную роль при упорядочении молекулярной системы. Отметим, что аналогичный вывод получен в работе [17], посвященной исследованию структурных фазовых переходов в лецитиновых бислоях, стимулированных внедрением хлорида калия.

в) В отличие от достижения пика структурных перестроек уже при малых (0.01%) концентрациях двухзарядных ионных модификаторов (например, Ca^{2+} [3]), для исследованных систем введение однозарядных ионов калия и хлора обуславливает изменение лиомезоморфной структуры при средних концентрациях (1%) добавки. Качественно это может быть объяснено меньшей ролью анион-катионного взаимодействия для однозарядных ионов в сравнении с двухзарядными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бурмистров В.А., Александрыйский В.В., Койфман О.И. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 415.

2. Гасанов И.И., Алиев Д.Ф. // Там же. 1990. Т. 64. № 8. С. 2165.
3. Fontell K. // Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 1981. V. 63. No. 1. P. 59.
4. Минц Р.И., Кононенко Е.В. Жидкие кристаллы в биологических объектах. М.: ВИНТИ, 1982. 145 с.
5. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988. 344 с.
6. Веденов А.А., Левченко Е.Б. // Успехи физ. наук. 1983. Т. 141. № 1. С. 3.
7. Гольданский В.И. Физическая химия позитрона и позитрония. М.: Наука, 1967. 173 с.
8. Pratibha R., Madhusudama N.V. // Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 1991. V. 199. No. 1. P. 125.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Мир, 1957. 444 с.
10. Грибов Л.А. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах. М.: Наука, 1977. 240 с.
11. Попов Е.В. // Изв. вузов. Физика. 1990. Т. 33. № 5. С. 118.
12. Popov E.V. // Mat. Sci. & Eng. B. 1992. V. 13. No. 2. P. 169.
13. Kirkegaard P., Eldrup M. // Comp. Phys. Comm. 1974. V. 7. No. 3. P. 401.
14. Ache H.J. // Stud. Phys. Theor. Chem. 1988. V. 57. No. 2. P. 318.
15. Jean Y.C. // Microchem. J. 1990. V. 42. P. 72.
16. Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N. // Chem. Phys. 1981. V. 63. No. 1. P. 51.
17. Cunningham B.A. et al. // Chem. & Phys. Lipids. 1986. V. 39. No. 1, 2. P. 135.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.25

СТРУКТУРА ГИДРАТИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ И МАССОПЕРЕНОС ВОДЫ В СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКАХ ПО ДАННЫМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

© 1993 г. Г. К. Салдадзе*, Р. И. Тагирова*, В. И. Волков**, С. А. Чижанов**

*Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова

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

Поступила в редакцию 28.12.92 г.

Методами ЯМР высокого разрешения и спин-эха с импульсным градиентом магнитного поля изучены особенности состояния и диффузионной подвижности воды в гетерогенных мембранах МК-40, МК-44 и в сульфокатионитах КУ-2-8 и КУ-23 в ионных H^+ , Na^+ и Ag^+ -формах. В катионите КУ-23 обнаружена одноэкспоненциальная зависимость величины сигнала спин-эха от квадрата амплитуды импульса градиента магнитного поля в отличие от двухэкспоненциальной в мембранах МК-40 и МК-44, где предполагается наличие каналов двух типов. Для всех исследованных ионообменников установлено, что при больших влагосодержаниях в области температур ниже $0^\circ C$ прямые $\lg D_s$ от $1/T$ изменяют наклон, что связано с замерзанием свободной воды; при малых влагосодержаниях, где свободной воды почти нет, излом практически пропадает.

В связи с возрастающей потребностью в получении катионообменных мембран с высокой селективностью и электропроводностью и выборе оптимальных условий их эксплуатации в различных технологических процессах возникает необходимость в изучении состояния и подвижности воды и гидратированных ионов в мембранах, поскольку структура и динамика растворителя и подвижных ионов в фазе мембраны в значительной степени определяют особенности ионного транспорта.

В свою очередь, установление корреляций структура мембраны–состояние и подвижность ионов и молекул воды представляют огромный интерес, поскольку, с одной стороны, появляется возможность более глубоко понять природу селективности мембран, а с другой – такие исследования открывают перспективы целенаправленного изготовления мембран.

Вопросы взаимосвязи состояния и подвижности гидратированных ионов и молекул воды и структуры полимерной матрицы особенно сложны в случае гетерогенных ионообменных мембран, которые представляют собой многофазную систему, состоящую из гидрофильного полимера, содержащего ионогенные группы, распределенного в кристаллическом связующем, и армирующей полимерной сетки.

Электрохимические и транспортные свойства гетерогенных ионообменных мембран весьма заметно отличаются от свойств исходного ионита. Отличия в параметрах электропереноса коррелируют со структурными отличиями ионо-

обменной фазы мембраны по сравнению с ионитом, входящим в ее состав. Так, например, для смолы характерна более высокая проводимость по сравнению с соответствующей солевой формой мембраны. При сопоставлении хода кривых зависимостей электропроводностей смол и мембран от концентрации равновесных электролитов при уменьшении концентрации разбавленного равновесного электролита как для ионообменных смол, так и для мембран наблюдается аномальное падение электропроводности. В случае смол этот эффект проявляется при концентрации равновесного раствора около 0.03 н.; для мембран – на порядок ниже. При этом относительное изменение электропроводности смол много больше, чем мембран [1].

Возникает вопрос – имеют ли эти отличия макроскопическую природу или существуют более глубокие причины, связанные с тем, что величина взаимодействия катион–сульфогруппа и механизм элементарной подвижности гидратированных ионов и молекул воды различны в исходном ионите и в ионообменной фазе мембраны.

Цель данной работы заключалась в изучении особенностей состояния и диффузионной подвижности воды в гетерогенных мембранах МК-40, МК-44 и в сульфокатионитах КУ-2-8 и КУ-23, находящихся в кислой и солевых Na^+ и Ag^+ -формах.

Состояние воды и гидратации ионов изучали методом ЯМР высокого разрешения на ядрах 1H воды, коэффициенты диффузии измеряли методом спин-эха с импульсным градиентом магнитного поля. Спектры ЯМР высокого разре-

ния регистрировали на спектрометре ЯМР "Тесла" на частоте 100 МГц по методике [2]. Измерение коэффициентов самодиффузии воды проводили на спектрометре, аналогичном описанному в [3], частота ЯМР равнялась 100 МГц.

Прежде всего представляло интерес установить структуру гидратных комплексов катионов. В работе [4] было показано, что в сульфокатионитах кислый протон образует с двумя молекулами воды сильную водородную связь и существует в виде частицы H_3O_2^+ . По этой причине последние две молекулы воды не могут быть удалены из катионита при его высушивании. Наблюдаемый химический сдвиг $\delta - \delta_{\text{H}_2\text{O}}$, измеренный относительно объемной воды, смещается в слабые поля и линейно зависит от величины $1/(2n + 5)$, где n — число молекул воды, приходящихся на одну SO_3^- -группу (кривая 1 на рис. 1). Более детально гидратацию ионов H^+ в катионитах КУ-2-8 изучали на основе анализа температурных зависимостей химических сдвигов по методике, предложенной в [5]. На рис. 2 представлены зависимости чисел гидратации h от n . Видно, что при $n < 4$ значение $h \sim 2$ и $h \sim 3$ при $n > 4$.

Для иона Na^+ , так же как и в случае иона H^+ , должна наблюдаться линейная зависимость химического сдвига от доли молекул воды, входящей в состав первой гидратной оболочки (h/n). Однако такая линейная зависимость имеет место лишь при $n > 6$ (рис. 1, кривая 2). Отсюда можно сделать вывод о том, что начиная с $n < 6$ число гидратации иона Na^+ изменяется. Таким образом, при больших n в первую гидратную оболочку иона Na^+ входят 6 молекул воды.

По аналогии с перфторированными сульфокатионитовыми мембранами следует ожидать, что поскольку гидратация ионов H^+ и Na^+ различна, то будет отличаться и транспорт воды в этих мембранах [6]. Однако, как показали предыдущие исследования при больших n ($n \gg h$), диффузионная подвижность воды в сульфокатионитах и мембранах на стиролдивинилбензольной основе практически не зависит от ионной формы. В соответствии с основными результатами работ [6, 7], отличие в коэффициентах самодиффузии воды должно наблюдаться при $n \approx h$. Поэтому следующий этап нашей работы заключался в исследовании диффузии воды при различных n в сульфокатионитовых системах в H^+ -, Na^+ -, Ag^+ -формах. С целью выяснения влияния структуры полимера на перенос воды изучали самодиффузию воды в мембранах МК-40 и МК-44, полученных на основе катионитов КУ-2, содержащих 8 и 4% дивинилбензола (ДВБ) соответственно, а также в макропористом катионите КУ-23, 30/100. Результаты исследования представлены на рис. 3 - 5 и в табл. 1.

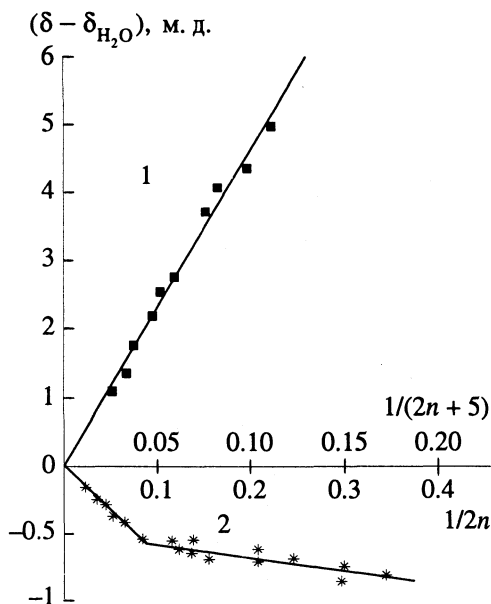


Рис. 1. Зависимости от влагосодержания протонных химических сдвигов в H^+ - (1) и в Na^+ - (2) ионных формах мембраны МК-40.

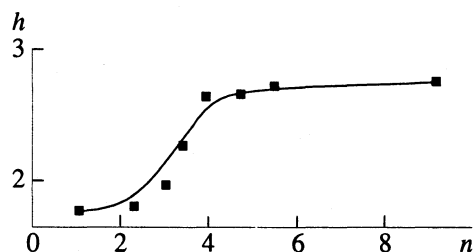


Рис. 2. Зависимость числа гидратации h катиона H^+ от влагосодержания n (n — число молекул воды, приходящихся на одну SO_3^- -группу) в сульфокатионите КУ-2-8 в H^+ -форме.

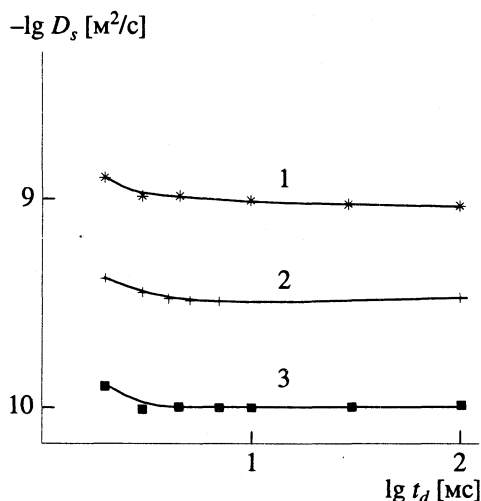


Рис. 3. Зависимости коэффициента самодиффузии воды Na^+ -формы МК-40 от времени диффузии при $n = 20(1), 6.3(2), 3.1(3)$.

Таблица 1. Значения параметров D_0 и E при разных влагосодержаниях для различных сульфокатионообменников

n	$D_0, \text{м}^2/\text{с}$		$E, \text{ккал/моль}$	
	$T < 273 \text{ К}$	$T > 273 \text{ К}$	$T < 273 \text{ К}$	$T > 273 \text{ К}$
МК-40 (Na^+)				
20	3.8×10^{-6}	4.4×10^4	5.0	17.8
14	3.6×10^{-6}	4.4×10^4	5.2	17.8
6.3	1.1×10^{-5}	3.0×10^{-2}	6.3	10.6
4.0	1.3×10^{-5}	5.2×10^{-3}	6.8	10.2
3.1	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-3}	7.0	10.2
МК-44 (H^+)				
30.5	1.5×10^{-6} 8.8×10^{-8}	3.6	4.2	12.4
15.1	7.0×10^{-7} 8.0×10^{-8}	0.07	4.1	10.4
8.3	7.0×10^{-7}	3.9×10^{-5}	5.0	6.6
1.4	1.2×10^{-6}	—	7.2	—
КУ-23 (Ag^+)				
13.9	6.0×10^{-6}	1.3×10^7	5.0	20.0
4.1	8.5×10^{-7}	0.26	5.2	12.0
КУ-23 (Na^+)				
16.9	2.9×10^{-6}	8.8×10^9	4.8	24.5
7.2	1.4×10^{-5}	4.0×10^2	6.4	15.7
4.3	1.5×10^{-4}	—	8.3	—
3.0	2.1×10^{-4}	—	9.1	—

В катионите КУ-23 зависимость величины сигнала спинового эха от квадрата амплитуды импульса градиента магнитного поля была одноэкспоненциальной, что свидетельствовало о том, что в этом ионите для протекания молекул воды существуют каналы лишь одного типа. Зависимость коэффициентов диффузии от времени диффузии не наблюдалась, что указывало на отсутствие диффузионных ограничений.

В отличие от КУ-23, в МК-40 и МК-44 наблюдали двухэкспоненциальный спад сигнала спин-эха, что свидетельствовало о наличии каналов двух типов, причем частота перескоков молекул воды между этими каналами превышала 10 Гц. Доля молекул воды, обуславливающих медленную компоненту в мембране МК-40, была меньше, чем в мембране МК-44, и уменьшалась (до полного исчезновения) по мере уменьшения влагосодержания.

Для мембран наблюдали ограниченную диффузию. На диффузионное ограничение однозначно указывает тот факт, что коэффициент диффузии воды уменьшается с увеличением времени диффузии t_d (рис. 3). Анализ зависимости D_s

от t_d позволяет определить характерные размеры областей r_i , ограничивающих диффузионную подвижность частиц. Величина r_i уменьшается с уменьшением влагосодержания мембраны. Так, например, для Na^+ -формы мембраны МК-40 r_i равны 4.2×10^{-6} ; 2.5×10^{-6} ; 1.3×10^{-6} м для $n = 20$; 6.3; 3.1 соответственно (рис. 3, кривые 1 - 3).

Температурные зависимости коэффициентов диффузии D_s представлены на рис. 4. Как следует из этих рисунков, зависимость D_s от T хорошо описывается соотношением $D_s = D_0 \exp(-E/RT)$, где E — энергия активации диффузии, R — газовая постоянная, D_0 — предэкспоненциальный множитель, включающий в себя энтропийный фактор. В области температур ниже 0°C прямые $\lg D_s$ от $1/T$ изменяют наклон, причем степень излома тем выше, чем выше влагосодержание. Значение величин D_0 и E приведены в табл. 1.

Как видно из этих рисунков и табл. 1, энергия активации возрастает с уменьшением n и при малых n излом практически пропадает. Для Na^+ -формы МК-40 с уменьшением n имеется тенденция к росту D_0 , а начиная с $n = 6$ величина D_0 изменяется слабо. В H^+ -форме МК-44 величина D_0 изменяется незначительно для быстрой компоненты и практически неизменна для медленной компоненты, при этом значение D_0 для медленной компоненты на порядок ниже, чем для быстрой, а значение энергии активации медленного процесса самодиффузии меньше, чем быстрого (рис. 4, табл. 1).

Для Ag^+ -формы КУ-23 энергия активации в высокомолекулярной области практически не зависит от n , а D_0 уменьшается с уменьшением n . В низкотемпературной области для ионитов с высоким влагосодержанием характерно замерзание большей части воды, образуемая при этом фаза льда препятствует диффузии незамерзшей, связанной с ионогенными группами и катионитами воды, что проявляется в больших энергиях активации (рис. 4, кривые 1, 2).

Уменьшение влагосодержания приводит к тому, что в ионитах остается только связанная вода, которая не образует фазу льда при отрицательных температурах. По этой причине при отрицательных температурах в мембранах с низким влагосодержанием диффузионный барьер для воды ниже по сравнению с максимально гидратированными образцами. В силу этого при $t < 0^\circ\text{C}$ поступательная подвижность воды выше в мембранах и ионитах с меньшим влагосодержанием (рис. 4, кривые 3, 4). Заметим, что при $t > 0^\circ\text{C}$ подвижность воды возрастает с ростом влагосодержания.

Отсюда следует практически важный результат: при эксплуатации мембран и ионитов при отрицательных температурах следует использовать ионообменники с меньшей влагоемкостью.

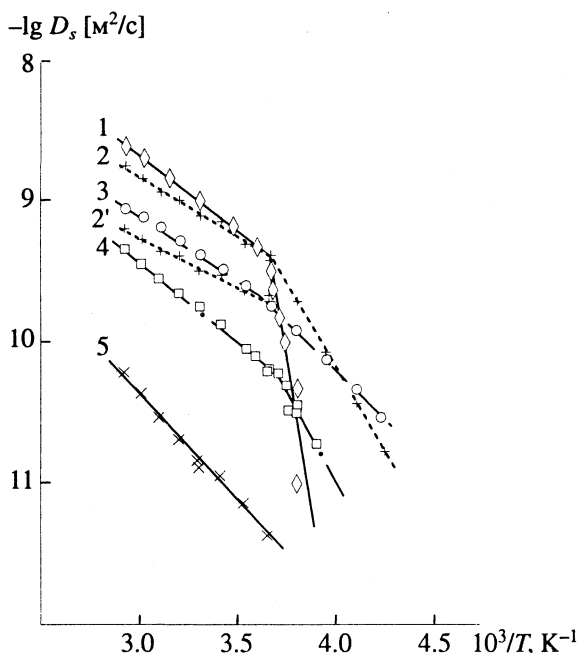


Рис. 4. Зависимости от температуры коэффициентов самодиффузии воды при различных влагосодержаниях ионной Ag^+ -формы сульфокатионита КУ-23 (1 — $n = 13.9$; 4 — $n = 4.1$) и H^+ -формы мембраны МК-44 (2, 2' — $n = 15.1$; 3 — $n = 8.3$; 5 — $n = 1.4$).

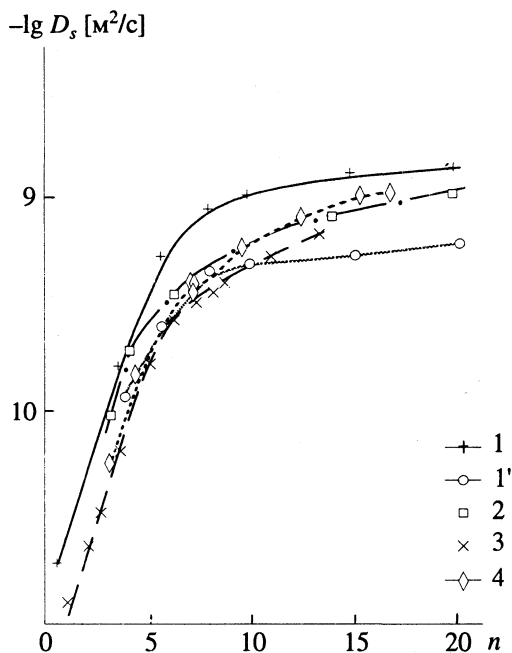


Рис. 5. Зависимости коэффициентов самодиффузии воды от влагосодержания (1, 1' — H^+ -формы мембраны МК-44, 2 — Na^+ -формы мембраны МК-40, 3 — H^+ -формы мембраны МК-40, 4 — Na^+ -формы катионита КУ-23).

Таким образом, очевидно, что с уменьшением влагосодержания коэффициенты самодиффузии уменьшаются, одна из причин уменьшения D_s — это возрастание энергии активации, другая — уменьшение D_0 . Изменение свидетельствует о том, что при малых n важную роль в переносе играет энтропийный фактор. Следует рассмотреть более подробно, от чего зависит энтропийный фактор в сульфокатионитах.

На рис. 5 приведены зависимости от влагосодержания коэффициентов самодиффузии воды для различных сульфокатионитов разных ионных форм. Как видно из этого рисунка, начиная с $n \approx h$ наблюдается резкое уменьшение D_s . Важно отметить, что в области $n < h$ величины могут отличаться на порядок. При $n \gg h$ это отличие нивелируется. Так, например, для МК-44 зависимость D_s от n проходит круче по сравнению с МК-40, при этом величина D_s в МК-44 выше (кривые 1, 3 на рис. 5).

Общий анализ экспериментальных данных позволяет сделать следующий основной вывод. Варьирование способов получения мембран (степень сшивки ионообменной основы, влагоемкость, макропористость и т.д.) приводит к изменению строения транспортных каналов, что, в свою очередь, изменяет энтропийный фактор пе-

реноса. Роль энтропийного фактора заметна при малых n в условиях, когда вся вода структурирована в соответствии со структурой каналов и типом гидратируемого иона. На основании такого рода исследований могут быть сформулированы условия целенаправленного мембранного синтеза и оптимальной эксплуатации мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. Новосибирск: Наука, 1972. 200 с.
2. Волков В.И., Салдадзе Г.К., Тагирова Р.И. и др. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 1005.
3. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд. КГУ, 1987. 224 с.
4. Волков В.И., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 209.
5. Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев: Наук. думка, 1988. 204 с.
6. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 238 с.
7. Волков В.И., Нестеров И.А., Тимашев С.Ф. и др. // Хим. физика. 1989. Т. 8. С. 128.

УДК 535.338.41

СПЕКТРЫ И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛ
АЦЕТАЛЬДЕГИДА, ПРОПАНАЛЯ, 2-МЕТИЛПРОПАНАЛЯ
И 2,2-ДИМЕТИЛПРОПАНАЛЯ В ВОЗБУЖДЕННЫХ (S_1)
ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

© 1993 г. И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев

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

Поступила в редакцию 19.01.93 г.

На примере молекул ацетальдегида, пропаналь, 2-метилпропаналь и 2,2-диметилпропаналь проведен анализ влияния алкильных групп на спектральные и конформационные свойства молекул альдегидов в основных (S_0) и первых возбужденных синглетных (S_1) электронных состояниях.

Ранее на примере ряда альдегидов [1] и кетон [2] было рассмотрено влияние метильного, циклопропильного, фенильного и винильного фрагментов на спектры и конформационные свойства молекул. Недавно мы исследовали колебательную структуру электронных $S_1 \leftarrow S_0$ -переходов

(S_0 – основное, S_1 – первое возбужденное синглетное электронное состояние) молекул пропаналь (ПА, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) [3, 4], 2-метилпропаналь (МП, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$) [5] и 2,2-диметилпропаналь (ДМП, $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$) [6]. В результате были найдены энергии “начал” электронных переходов (т.е. вибронных 0_0^0 -переходов между нулевыми колебательными уровнями S_0 - и S_1 -состояний), а также ряд фундаментальных колебательных частот молекул в S_1 - и S_0 -состояниях, в частности уровни энергии торсионных (групп CHO) и инверсионных неплоских (CO или $\text{CH}_{\text{альд}}$) колебаний. Методом согласования рассчитанных и экспериментальных вращательных контуров вибронных полос были оценены геометрические параметры этих молекул в S_1 -состояниях. По этим данным были определены потенциальные функции внутреннего вращения в S_1 -состояниях, а для молекул ПА и МП в S_0 -состояниях такие функции были уточнены; для *цис*-конформера ПА была также определена потенциальная функция инверсии в S_1 -состоянии.

В данной работе будут рассмотрены закономерности в спектрах и строении молекул ряда: ацетальдегид (А, CH_3CHO), ПА, МП и ДМП.

В равновесных конфигурациях в S_0 -состояниях молекулы А [7] и ДМП [8] существуют в заслоненных конформациях (рис. 1). Молекулы ПА существуют в виде смеси *цис*- и *гош*-конформеров; для *цис*-ПА атом кислорода заслоняет метильный атом углерода, для *гош*-ПА двугранный угол CCCO составляет 128.2° [9] (рис. 1), в газовой фазе при комнатной температуре содержится ~80% молекул *цис*-конформера [10]. Молекулы МП существуют в виде смеси *транс*- и *гош*-конформеров; для *транс*-МП атом кислорода заслоняет изопропильный атом водорода, угол внутреннего вращения *гош*-конформера относительно

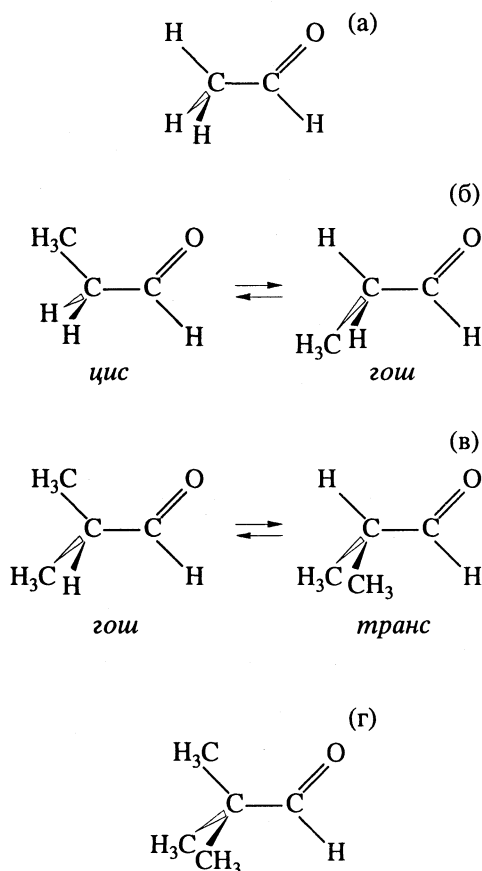


Рис. 1. Устойчивые конформации молекул альдегидов в S_0 -состояниях: а – ацетальдегид, б – пропаналь, в – 2-метилпропаналь, г – 2,2-диметилпропаналь.

Таблица 1. Экстремальные значения (кДж/моль) потенциальных функций внутреннего вращения молекул А, ПА, МП и ДМП в основных (S_0) и возбужденных (S_1) электронных состояниях

Состояние	А [13, 15]		ПА [4]				МПА [5]				ДМП [6]	
	<i>e</i>	<i>s</i>	<i>c</i>	<i>c</i> → <i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i> → <i>g</i>	<i>t</i>	<i>t</i> → <i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i> ↔ <i>g</i>	<i>e</i>	<i>s</i>
S_0	0	4.8	0	12.7	5.1	6.5	2.6	5.5	0	7.0	0	4.0
S_1	7.8	0	3.3	43.3	0	10.5	0	15.3	2.6	25.2	10.9	0

Примечание. *e* и *s* – заслоненная и скошенная конформации (относительно атомов кислорода и водорода метильного волчка для А или атомов кислорода и метильного углерода для ДМП); *c*, *t*, *g* – *цис*-, *транс*- и *гош*-конформеры (ПА или МП); *c* → *g*, *t* → *g*, *g* ↔ *g* – переходы между соответствующими конформациями.

транс- составляет 118.7° [11] (рис. 1), в газовой фазе при комнатной температуре содержится ~90% *гош*-МП [12]. Все указанные молекулы в S_0 -состояниях имеют плоские альдегидные группы.

Наиболее значительные отличия геометрических параметров этих молекул в S_1 -состояниях относительно соответствующих величин в S_0 -состояниях заключаются в следующем:

1) длина связи СО увеличивается на ~0.1 Å [3 - 6, 13, 14];

2) минимумы потенциальной энергии молекул А и ДМП в S_1 - и S_0 -состояниях смещены в значительной степени по координате внутреннего (СНО) вращения [6, 15]; в отличие от этого минимумы потенциальной энергии конформеров молекул ПА и МП в S_1 - и S_0 -состояниях практически не смещены по указанной координате [3 - 5]¹;

3) альдегидные группы всех рассмотренных молекул становятся неплоскими (атом углерода альдегидной группы находится в вершине пирамиды, образованной группой ССОН).

Такое “пирамидальное искажение” альдегидной группы относительно плоского строения в S_0 -состояниях молекул может происходить в противоположные от плоскости симметрии стороны, поэтому сечение поверхности потенциальной энергии молекул в S_1 -состояниях по этой координате (потенциальная функция инверсии) предс-

тавляет собой два минимума, разделенных потенциальным барьером, соответствующим плоской конфигурации. Определение вида потенциальной функции инверсии по экспериментальным данным обычно требует использования одномерной модели [17, 18]. Для альдегидной группы рассматривают либо выход связи $\text{CH}_{\text{альд}}$ из плоскости ССО (при этом угол $\text{ССH}_{\text{альд}}$ уменьшается, а угол ССО не изменяется), либо выход связи СО из плоскости $\text{ССH}_{\text{альд}}$ (при этом угол ССО уменьшается, а угол $\text{ССH}_{\text{альд}}$ не изменяется).

Расчеты вращательных контуров вибронных полос перехода $S_1 \leftarrow S_0$ показали, что в одномерном приближении инверсия лучше описывается для молекул А [14] и, вероятно, ДМП [6] как выход связи СО из плоскости $\text{ССH}_{\text{альд}}$, а для молекул ПА [3, 4] и МП [5] – как выход связи $\text{CH}_{\text{альд}}$ из плоскости ССО. Равновесные значения θ (углов выхода связи СО или $\text{CH}_{\text{альд}}$ из плоскости симметрии) и величины потенциальных барьеров инверсии для молекул А и *цис*-ПА в S_1 -состояниях составляют 37° и 690 см⁻¹ (8.3 кДж/моль) [14], а также 33° и 560 см⁻¹ (6.7 кДж/моль) [3] соответственно. Для *гош*-ПА, конформеров МП и молекулы ДМП экспериментальных данных недостаточно, чтобы определить трехпараметрические потенциальные функции инверсии в S_1 -состояниях. Однако величины первых инверсионных колебательных квантов (или по другой терминологии – инверсионных расщеплений нулевых колебательных уровней) молекул А, *цис*- и *гош*-ПА, *транс*- и *гош*-МП, а также ДМП близки: 33, 48, 46, 40, 40 и 40 см⁻¹ соответственно [3 - 6, 13]; обертоны инверсионных частот, найденные для молекул А, *цис*-ПА и *транс*-МП, также близки: 487, 458 и 434 см⁻¹ соответственно [3, 5, 13]. Поэтому можно ожидать, что и потенциальные барьеры инверсии для всех указанных молекул также близки и их величины составляют ~600 см⁻¹ (~7 кДж/моль), а значения θ находятся в интервале 30 - 35°.

В табл. 1 приведены экстремальные значения потенциальных функций внутреннего (СНО) вращения молекул А, ПА, МП и ДМП в S_0 - и S_1 -состояниях, найденные по экспериментальным данным. Как было указано выше, для молекул А и ДМП потенциальные минимумы в этих состоя-

¹ Данный вывод следует из характера распределения интенсивностей торсионных (СНО) переходов в вибронных спектрах этих молекул, а для А, кроме того, – из неэмпирического квантово-механического расчета [16]. В спектрах возбуждения флуоресценции А и его дейтероаналогов, полученных в сверхзвуковой струе [13, 15], интенсивности полос торсионной прогрессии $T_0^{\nu'}$ проходят через максимум. Для ПА, МП и ДМП были исследованы ультрафиолетовые спектры поглощения при комнатной температуре [3 - 6]. В спектрах конформеров ПА и МП наблюдаются интенсивные полосы торсионной (СНО) секвенции $T_0^{\nu'}$ ($\nu' = \nu''$), а полосы торсионной (СНО) прогрессии $T_0^{\nu'}$ малоинтенсивны и не наблюдаются [3 - 5]. В спектре ДМП – наоборот: наблюдаются полосы торсионной (СНО) прогрессии, а полосы торсионной (СНО) секвенции не наблюдаются вследствие малой интенсивности [6]. Здесь T обозначает торсионную (СНО) степень свободы, а ν' и ν'' – колебательные квантовые числа S_1 - и S_0 -состояний соответственно.

Таблица 2. Колебательные частоты альдегидного фрагмента молекул А, ДМП и конформеров пропаналя ПА и МП в основных (S_0) и возбужденных (S_1) электронных состояниях (см^{-1})

Симметрия	Форма колебаний	А		цис-ПА		гош-ПА		транс-МП		гош-МП		ДМП	
		S_0 [23]	S_1 [13]	S_0 [10]	S_1 [3]	S_0 [10]	S_1 [4]	S_0 [24]	S_1 [5]	S_0 [24]	S_1 [5]	S_0 [25 - 27]	S_1 [6]
a'	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1746	1173 [15]	1753	1189	1756 ^a	1167	1819 ^b	1187	1752	1188	1774 ^b 1742	1150
a'	$\delta(\text{CCO})$	509	374	660	373	517	220	645	311	632	—	587	321
a''	$\delta(\text{CH}_{\text{альд}})$	1107 ^c 764	33	896	48	1109 ^a	46	920 [5]	40	970 ^a	40	800 ^d	40
a''	$\tau(\text{HCO})_{\text{торс}}$	143	195	135	235	113 [9, 28]	216	56	103	90 [5]	177	70	108

^a Расчетные значения.^b Расчетное значение; вероятно, экспериментальное значение $\sim 1750 \text{ см}^{-1}$, так как расчетное и экспериментальное значения $\nu(\text{C}=\text{O})$ гош-МП составляют 1815 и 1752 см^{-1} соответственно [24].^c Резонанс Ферми $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\rho(\text{CH}_3)$ a' ($2 \times 884 \text{ см}^{-1}$).^d Пара частот с сильно смешанными формами.^e Данные ИК-спектроскопии для жидкости, в остальных случаях указаны результаты для газовой фазы.

ниях смещены, а для конформеров ПА и МП – не смещены по координате внутреннего (СНО) вращения. Вывод о различии в конформационном поведении молекул альдегидов с высокосимметричными (C_{3v}) и менее симметричными (C_s) алкильными группами является довольно неожиданным. Причины такого различия пока не ясны, поэтому большой интерес представляло бы проведение квантово-механических расчетов поверхностей потенциальной энергии данных молекул в S_1 -состояниях с полной оптимизацией геометрических параметров и с последующим анализом внутримолекулярных взаимодействий².

Следует отметить, что устойчивыми конформациями молекул ПА и МП в S_0 - и S_1 -состояниях являются такие конформации, у которых атом кислорода заслоняет либо метильный атом углерода, либо атом водорода алкильной группы, а потенциальные барьеры соответствуют таким

конформациям, у которых атом кислорода находится в шахматной конформации по отношению к атомам алкильного заместителя (Н или $\text{C}_{\text{мет}}$). Как было указано выше, это же справедливо и для устойчивых конформаций А и ДМП в S_0 -состояниях [7, 8]. Что же касается устойчивых конформаций А и ДМП в S_1 -состояниях, на наш взгляд, нельзя исключать, что они также являются заслоненными (или приближенно заслоненными), так как выход связи CO из плоскости $\text{CCH}_{\text{альд}}$ на угол $30 - 35^\circ$ может сопровождаться поворотом алкильной группы на соответствующий угол. Однако единственный проведенный до сих пор квантово-механический расчет устойчивой конформации А в S_1 -состоянии [16] не подтверждает данное предположение, хотя в этом расчете оптимизировалась только величина угла внутреннего вращения, а все другие геометрические параметры были заданы заранее и не изменялись.

Из других характерных особенностей потенциальных функций внутреннего вращения (табл. 1) можно отметить следующие:

1) для всех рассмотренных молекул потенциальные барьеры внутреннего (СНО) вращения в S_1 -состояниях существенно выше, чем в S_0 -состояниях, причем молекулы с менее симметричными (C_s) группами (ПА и МП) имеют более высокие барьеры, чем молекулы с высокосимметричными (C_{3v}) группами (А и ДМП) и в S_0 - и в S_1 -состояниях;

2) относительные устойчивости конформеров ПА и МП в S_0 - и S_1 -состояниях противоположны: в S_0 -состояниях молекул ПА и МП более низкими по энергии являются *цис*- и *гош*-конформеры, а в S_1 -состояниях – *гош*- и *транс*-конформеры соответственно.

² В работе [19] с помощью неэмпирического квантово-механического метода (неограниченного метода Хартри–Фока с использованием базиса STO-3 ГФ) рассчитывались поверхности потенциальной энергии молекул А и ПА (и некоторых других) в первых возбужденных триплетных (T_1) электронных состояниях в зависимости от координат внутренних вращений и инверсии. По данным [19], потенциальные минимумы молекул А и ПА в T_1 - и S_0 -состояниях смещены по координате внутреннего (СНО) вращения. Таким образом, результат, полученный для молекулы ПА в T_1 -состоянии [19], не согласуется с нашим выводом о практически несмещенных потенциальных минимумах молекулы ПА в S_1 - и S_0 -состояниях [3]. Возможно, что минимумы потенциальной энергии молекулы пропаналя в S_1 - и T_1 -состояниях смещены по координате внутреннего (СНО) вращения, – примером такого рода являются устойчивые конформации метильного волчка в молекуле ацетофенона в S_1 - и T_1 -состояниях [20]. Однако, с другой стороны, распределение интенсивностей полос торсионных переходов $S_1 \leftarrow S_0$ [13, 15] и $T_1 \leftarrow S_0$ [14, 21] в спектрах А указывает на то, что для этой молекулы устойчивые конформации в S_1 - и T_1 -состояниях, по-видимому, подобны.

Ниже приведены энергии (см^{-1}) “начал” электронных $S_1 \leftarrow S_0$ -переходов (вибронных 0_0^0 -переходов) молекул RCHO (R – алкильная группа):

А [13, 15]	ПА [4]	МП [5]	ДМП [6]
$c \leftarrow c$	$g \leftarrow g$	$t \leftarrow t$	$g \leftarrow g$
29771	29257.8	28582	29187
		29645	29211

Видно, что замещение в молекуле А атомов водорода метильного волчка на метильные группы приводит к смещению 0_0^0 -переходов в длинноволновую сторону спектра. Этот результат не согласуется с отнесением полосы 30064 см^{-1} в спектре цис-ПА к 0_0^0 -переходу [22]. Однако мы считаем такое отнесение полосы 30064 см^{-1} ошибочным [3].

В табл. 2 для молекул RCHO приведены значения некоторых колебательных частот альдегидного фрагмента в S_0 - и S_1 -состояниях. Как видно из табл. 2, частоты колебаний альдегидных фрагментов являются достаточно характеристичными в обоих (S_0 и S_1) состояниях, как и для других молекул карбонильных соединений [1, 2].

Отмеченные в данной работе закономерности в ряду достаточно простых молекул карбонильных соединений могут быть полезными при анализе спектров и для предсказания строения более сложных соединений этого класса, а также при установлении связей между строением и свойствами молекул и веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годунов И.А., Бадави М., Татевский В.М. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 2991.
- Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 5. С. 1002.
- Алексеев В.Н., Годунов И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 1. С. 99.
- Алексеев В.Н., Годунов И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 498.
- Бадави М., Годунов И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 490.
- Яковлев Н.Н., Годунов И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 9. С. 1826.
- Kilb R.W., Lin C.C., Wilson E.B. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. No. 6. P. 1695.
- Ronn A.M., Woods R.C. // Ibid. 1966. V. 45. No. 10. P. 3831.
- Randell J., Hardy J.A., Cox A.P. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 1988. V. 84. No. 8. P. 1199.
- Van Nuffel P., Van den Enden L., Van Alsenoy C., Geise H.J. // J. Mol. Struct. 1984. V. 116. No. 1, 2. P. 99.
- Stiefvater O.L. // Z. Naturforsch. Ser. A. 1986. B. 41. No. 4. S. 641.
- Guillory J.K., Bartell L.S. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. No. 2. P. 651.
- Noble M., Lee E.K.C. // Ibid. 1984. V. 81. No. 4. P. 1632.
- Yakovlev N.N., Godunov I.A. // Can. J. Chem. 1992. V. 70. No. 3. P. 931.
- Baba M., Hanazaki I., Nagashima U. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. No. 9. P. 3938.
- Baba M., Nagashima U., Hanazaki I. // Ibid. 1985. V. 83. No. 7. P. 3514.
- Coon J.B., Naugle N.W., McKenzie R.D. // J. Mol. Spectr. 1966. V. 20. No. 1. P. 107.
- Ueda T., Shimanouchi T. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. No. 10. P. 4042.
- Peterson M.R., De Mare G.R., Csizmadia I.G., Strausz O.P. // J. Mol. Struct. 1981. V. 86. No. 1, 2. P. 131.
- Tomer J.L., Spangler L.H., Pratt D.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. No. 5. P. 1615.
- Moule D.C., Ng K.H.K. // Can. J. Chem. 1985. V. 63. No. 7. P. 1378.
- Laane J., Cheatham C.M., Huang M., Kelly M.B. // 12th Int. Conf. Raman Spectrosc. Proc. Columbia. 1990. 13 Aug. Chichester. P. 616.
- Wiberg K.B., Walters V., Colson S.D. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. No. 20. P. 4723.
- Durig J.R., Guigis G.A., Brewer W.E., Little T.S. // J. Mol. Struct. 1991. V. 248. No. 4. P. 49.
- Crowden G.A. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1973. No. 9. P. 1241.
- Durig J.R., Craven S.M., Mulligan J.H. et al. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. No. 4. P. 1281.
- Durig J.R., Kenton R., Phan H.V., Little T.S. // J. Mol. Struct. 1991. V. 247. P. 237.
- Durig J.R., Compton D.A.C., McArver A.Q. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. No. 2. P. 719.

УДК 535.338.41

ВИБРОННЫЙ СПЕКТР $S_1 \leftarrow S_0$ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ 2,2-ДИМЕТИЛПРОПАНАЛЯ В S_1 -СОСТОЯНИИ

© 1993 г. Н. Н. Яковлев, И. А. Годунов

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

Поступила в редакцию 19.01.93 г.

Исследована колебательная структура электронного $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода молекулы 2,2-диметилпропаналя (ДМП). Найдено "начало" электронного перехода (29211 см^{-1}), а также ряд фундаментальных колебательных частот ДМП в S_1 -состоянии, в частности торсионные (СНО) и инверсионный (группы $\text{C}=\text{O}$) уровни энергии. Методом согласования рассчитанных и экспериментальных вращательных контуров вибронных полос оценены геометрические параметры молекулы ДМП в S_1 -состоянии. По этим данным определена величина потенциального барьера внутреннего (СНО) вращения ДМП (10.9 кДж/моль). Сделаны выводы о том, что минимумы потенциальной энергии молекулы ДМП в S_1 - и S_0 -состояниях в значительной степени смещены по координате внутреннего (СНО) вращения, как и в молекуле ацетальдегида; в равновесной конфигурации молекулы ДМП в S_1 -состоянии альдегидная группа имеет неплоское строение, величина потенциального барьера инверсии составляет $\sim 7 \text{ кДж/моль}$.

Как известно, молекула ацетальдегида (CH_3CHO) в равновесной конфигурации в основном (S_0) электронном состоянии имеет плоскую альдегидную группу и находится в заслоненной конформации (на проекции Ньюмена атом кислорода заслоняет один из атомов водорода метильного волчка) [1]. В отличие от этого в первом возбужденном синглетном (S_1) состоянии ацетальдегида минимум потенциальной энергии значительно смещен по координате внутреннего вращения и, кроме того, альдегидная группа имеет неплоское строение [2 - 4].

Представляло интерес исследование строения в S_1 -состояниях молекул альдегидов с более сложными, чем метил, алкильными заместителями и выяснение, прежде всего, вопросов о том, сохраняются ли для этих молекул такие же различия в строении в S_0 - и S_1 -состояниях, какие найдены для ацетальдегида. Ранее мы исследовали вибронные спектры $S_1 \leftarrow S_0$ молекул пропаналя ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) [5, 6] и 2-метилпропаналя ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$) [7] и обнаружили для всех конформеров этих молекул интенсивные полосы торсионных (группы СНО) секвенций и очень слабые полосы торсионных (СНО) прогрессий. В соответствии с принципом Франка-Кондона, из этого следует, что минимумы потенциальной энергии конформеров практически не смещены

по координате внутреннего (СНО) вращения¹. Кроме того, мы нашли [5 - 7], что альдегидные группы всех конформеров пропаналя и 2-метилпропаналя в S_1 -состояниях имеют неплоское строение, которое в одномерном приближении можно описать выходом связи $\text{C}-\text{H}_{\text{альд}}$ из плоскости CCO на $33 - 35^\circ$, причем величины потенциальных барьеров инверсии (т.е. энергии молекул с плоской альдегидной группой относительно равновесной неплоской) для всех этих конформеров близки и составляют $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ (7.2 кДж/моль).

Продолжая эту работу, мы исследовали вибронный спектр $S_1 \leftarrow S_0$ молекулы 2,2-диметилпропаналя (ДМП, $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$) в газовой фазе.

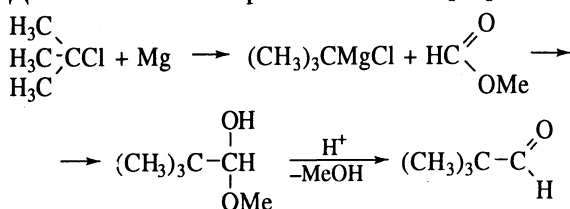
Строение молекулы ДМП в S_0 -состоянии экспериментально исследовалось методами микроволновой [12] и колебательной [13 - 15] спектроскопии. Было показано, что устойчивой является

¹ В S_0 -состоянии молекулы пропаналя существуют в виде *цис*- и *гош*-конформеров, а молекулы 2-метилпропаналя – в виде *транс*- и *гош*-конформеров. Для *цис*-пропаналя атом кислорода заслоняет метильный атом углерода, для *гош*-пропаналя двугранный угол CCCO составляет 128.2° [8], в газовой фазе при комнатной температуре содержится $\sim 80\%$ молекул *цис*-конформера [9]. Для *транс*-2-метилпропаналя атом кислорода заслоняет изопропильный атом водорода, угол внутреннего вращения *гош*-конформера относительно *транс*-конформера составляет 118.7° [10]; в газовой фазе при комнатной температуре содержится $\sim 90\%$ *гош*-конформера [11].

заслоненная конформация ДМП (атом кислорода заслоняет атом углерода одной из метильных групп) [12]; были найдены также значения фундаментальных колебательных частот [13 - 15] и определены величины потенциальных барьеров внутреннего вращения альдегидной и метильных групп (табл. 1). Кроме того, величины равновесных геометрических параметров и потенциального барьера внутреннего (СНО) вращения были рассчитаны с помощью неэмпирического квантово-механического метода (в приближении самосогласованного поля с использованием базиса 4-21 ГФ) [16]. Вычисленная величина барьера 1.5 ккал/моль (524 см^{-1}) согласуется с соответствующими величинами из табл. 1, а также (с учетом точности таких расчетов) с вычисленной полуэмпирическим квантово-механическим методом ВКВЛО (PCIO) величиной ≈ 1 ккал/моль (350 см^{-1}) [17].

Строение молекулы ДМП в S_1 -состоянии до сих пор не исследовалось.

ДМП был синтезирован по схеме [18]:



Затем образец ДМП очищался хроматографически до 99.2% степени чистоты и перед съемкой спектра дополнительно перегонялся в вакууме.

Инфракрасный спектр паров ДМП, полученный нами на спектрофотометре "Specord M-80"

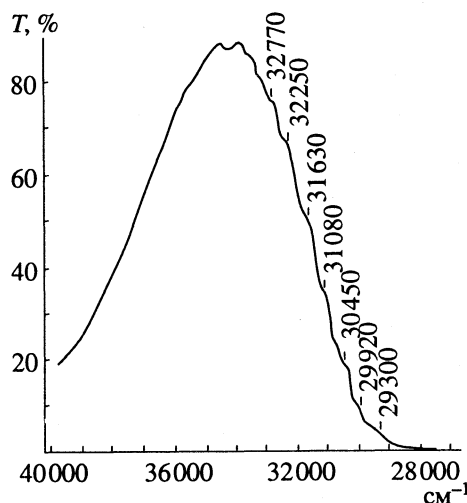


Рис. 1. УФ-спектр низкого разрешения паров ДМП.

в области $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$, полностью совпадал с приведенным в работе [14]. Ультрафиолетовые (УФ) спектры поглощения паров ДМП были получены при комнатной температуре на спектрофотометре "Specord M-40" в 10-см кювете (рис. 1), а также с помощью зеркальной многоходовой кюветы типа Уайта с длиной хода света от 10 до 90 м при давлении паров от 1.5 до 70 Торр. В последнем случае спектры в области $29000 - 32800 \text{ см}^{-1}$ регистрировались на фотопластинке на спектрографе ДФС-452 в первом порядке дифракционной решетки 2400 штр/мм с теоретической разрешающей способностью 120000. В качестве спектра сравнения использо-

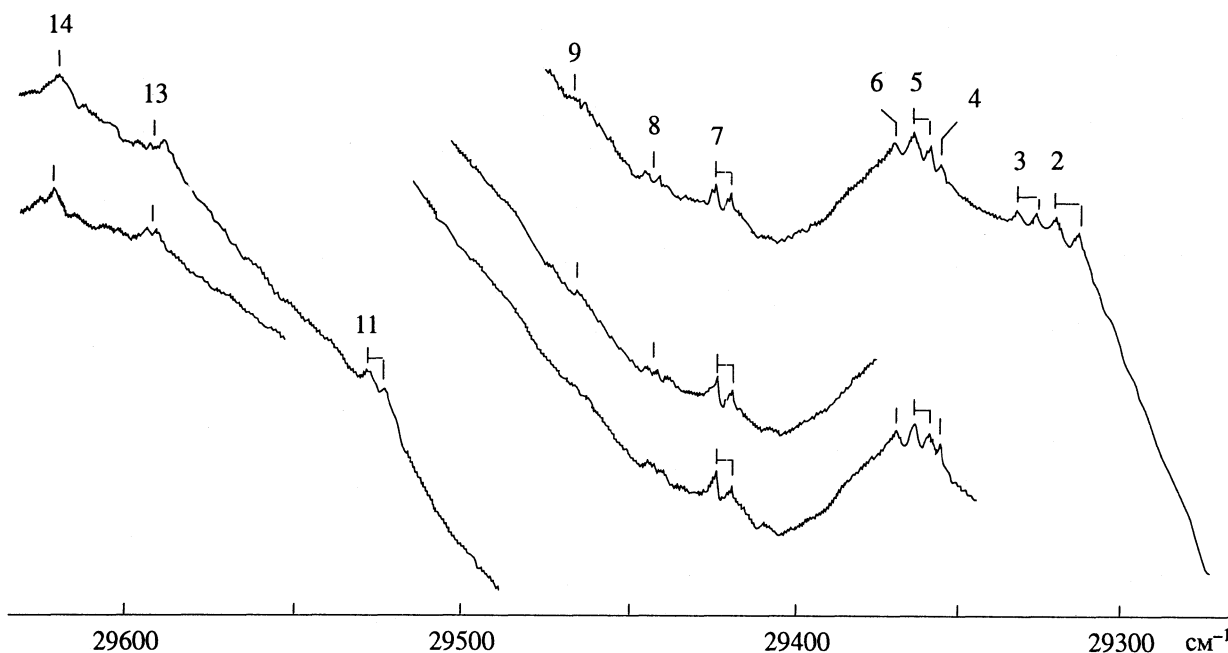


Рис. 2. Микрофотограмма участка УФ-спектра среднего разрешения молекулы ДМП вблизи 0_0^0 -перехода (нумерация полос совпадает с использованной в табл. 2).

вался спектр лампы с полым Fe–Ne-катодом. Полосы спектра измерялись на компараторе ИЗА-2, а графическое изображение спектра получалось на микрофотометре ИФО-451 (рис. 2). Волновые числа наблюдаемых полос, приведенные к вакууму, представлены в табл. 2. В области 29300 - 29600 см^{-1} наблюдаются двойные полосы с расстоянием между пиками $\sim 6 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2), которые измерялись по высокочастотному пику; точность измерения этих полос составляет $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. В более высокочастотной области спектра полосы становятся более размытыми и точность измерения постепенно падает до 2 - 3 см^{-1} , а в области спектра выше 31000 см^{-1} – до 5 - 7 см^{-1} .

В УФ-спектре низкого разрешения (рис. 1) наблюдаются полосы колебательной структуры; самой низкочастотной является полоса с волновым числом $\sim 29300 \text{ см}^{-1}$. В УФ-спектре среднего разрешения (рис. 2) в этой области наблюдается характерная группа полос, представляющая собой пары полос с расстоянием между полосами в парах $\sim 40 \text{ см}^{-1}$; расстояние между парами составляет $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ (табл. 2). Наиболее низкочастотная полоса этой группы (29211 см^{-1}) очень малоинтенсивна, парная ей полоса не наблюдается (вероятно, потому, что в этой области, $\sim 29250 \text{ см}^{-1}$, “нулевая линия” (фон) поднимается очень круто (рис. 2), и сама полоса малой интенсивности должна выглядеть как слабое плечо). Следующая (в высокочастотную область спектра) пара полос (29319 и 29375 см^{-1}) наиболее интенсивна в группе, затем интенсивности полос уменьшаются. Эта группа полос очень похожа на наблюдаемые в УФ-спектрах молекул ацетальдегида [2 - 4], пропаналя [5, 6] и 2-метилпропаналя [7], для которых: а) расстояния между полосами в парах полос составляют 32 - 33 см^{-1} для ацетальдегида, 48 и 46 см^{-1} для *цис*- и *гош*-конформеров пропаналя и

40 см^{-1} для *транс* и *гош*-конформеров 2-метилпропаналя (эти интервалы были отнесены к инверсионному расщеплению нулевых колебательных уровней $0^0- - 0^0+$ молекул в S_1 -состояниях (которое наблюдается вследствие неплоского строения их альдегидных групп); б) расстояния между парами полос были отнесены к торсионной (СНО) прогрессии для ацетальдегида и к торсионным (СНО) секвенциям для конформеров пропаналя и 2-метилпропаналя. Для молекулы ДМП мы отнесли слабую полосу 29211 см^{-1} к “началу” электронного $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода (т.е. к переходу между нулевыми колебательными уровнями S_1 - и S_0 -состояний), интервалы $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ – к инверсионному расщеплению $0^0- - 0^0+$, а ряд полос с началом 29211 см^{-1} и расстоянием между полосами $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ – к торсионной (СНО) прогрессии (табл. 2).

На последнем отнесении следует остановиться подробнее. Так как электронный переход $S_1 \leftarrow S_0$ молекул карбонильных соединений связан с возбуждением карбонильной группы (так называемый $n \rightarrow \pi^*$ -переход), в спектре следует ожидать высокой колебательной активности прежде всего карбонильной группы. Действительно, это наблюдается в случае исследованных родственных молекул – ацетальдегида, пропаналя и 2-метилпропаналя. Поэтому достаточно длинная последовательность полос с интервалами $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ (29211, 29319, 29423 и 29526 см^{-1}), вероятнее всего, относится либо к торсионной (СНО) прогрессии молекулы ДМП по аналогии с молекулой ацетальдегида [2 - 4], либо к торсионной (СНО) секвенции по аналогии с конформерами молекул пропаналя [5, 6] и 2-метилпропаналя [7]. В первом случае отношение торсионных (СНО) частот молекулы ДМП в S_1 - и S_0 -состояниях составляет $108 \text{ см}^{-1}/70 \text{ см}^{-1} \approx 1.5$, во втором случае – $(70 + 108) \text{ см}^{-1}/70 \text{ см}^{-1} \approx 2.5$ (табл. 1 и 2). В родственных молекулах ацетальдегида, *цис*- и *гош*-пропаналя, а также *транс*- и *гош*-2-метилпропаналя соответствующие отношения составляют $195 \text{ см}^{-1}/143 \text{ см}^{-1} \approx 1.4$ [2 - 4, 19], $235 \text{ см}^{-1}/135 \text{ см}^{-1} \approx 1.7$ [5], $216 \text{ см}^{-1}/113 \text{ см}^{-1} \approx 1.9$ [6], $103 \text{ см}^{-1}/56 \text{ см}^{-1} \approx 1.8$ и $177 \text{ см}^{-1}/90 \text{ см}^{-1} \approx 2.0$ [7]. Учитывая также, что в первом приближении величина потенциального барьера внутреннего вращения молекулы пропорциональна квадрату торсионной частоты, мы считаем, что для торсионной (СНО) частоты молекулы ДМП в S_1 -состоянии более реальным является значение 108 см^{-1} , а не 178 см^{-1} .

Подтвердить или опровергнуть это отнесение могут в принципе расчеты вращательных контуров вибронных полос и сравнение их с экспериментальными контурами.

В S_0 -состояниях молекулы ацетальдегида [1], *цис*-пропаналя [8] и *транс*-2-метилпропаналя [10] имеют плоскость симметрии и принадлежат к точечной группе симметрии $C_s(A', A'')$. В S_1 -состояниях эти молекулы принадлежат (без учета

Таблица 1. Экспериментальные величины потенциальных барьеров внутреннего вращения альдегидной и метильных групп молекулы ДМП в основном (S_0) электронном состоянии (см^{-1})

Группа	V_3	$V_{\text{торс}}$	Метод
<i>трет</i> -Бутил	385	73	I
<i>трет</i> -Бутил	415	72	II
<i>трет</i> -Бутил	411	66	III
Метил 1	909	198	I
Метил 2	1224	232	I
Метил 3	1329	249	I
<i>трет</i> -Бутил	337	70	IV

Примечание. $V_{\text{торс}} = 70 \text{ см}^{-1}$ для *трет*-бутильных групп – экспериментальные значения [15], остальные частоты торсионного колебания вычислены из величин V_3 [12]. Методы: I – микроволновой (МВ) относительной интенсивности, II и III – МВ-расщепление первого и второго возбужденных состояний соответственно, IV – ИК-спектроскопии.

Таблица 2. Волновые числа (ν , см^{-1}), интенсивность (I) и отнесение полос колебательной структуры электронного $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода молекулы 2,2-диметилпропаналя

№	ν	I	Отнесение	№	ν	I	Отнесение
1	29211	оч. сл.	$0_0^0 (I_0^{0+})$	26	29969	ср.	$L_0^1 I_0^{0-} T_0^1$
2	29319	с./ср.	T_0^1	27	29991	ср./сл.	$J_0^2 I_0^{0-} T_0^1$
3	29332	ср.	$T_0^1 t_1^1$	28	30020	ср.	$L_0^1 T_0^2$
4	29353	сл.	T_1^2	29	30039	ср.	$L_0^1 I_0^{0-} T_0^1$
5	29363	с.	$I_0^{0-} T_0^1$	30	30111	ср./сл.	$J_0^3 T_0^1$
6	29368	ср.	$I_0^{0-} T_0^1 t_1^1$	31	30197	сл.	$J_0^1 L_0^1 T_0^1$
7	29423	с./ср.	T_0^2	32	30271	сл.	$J_0^3 t_0^1$
8	29442	сл.	—	33	30300	сл.	$J_0^1 L_0^1 T_0^2$
9	29464	ср./сл.	$I_0^{0-} T_0^2$	34	30347	сл.	$J_0^1 L_0^1 I_0^{0-} T_0^2$
10	29490	сл.	t_0^1	35	30368	сл.	$J_0^4 T_0^1$
11	29526	ср.	$T_0^3; I_0^{0-} t_0^1$	36	30394	сл.	$J_0^4 I_0^{0-} T_0^1$
12	29562	оч. сл.	$I_0^{0-} T_0^3$	37	30469	с./ср.	$M_0^1 T_0^1$
13	29589	с./ср.	$J_0^1 T_0^1$	38	30516	с./ср.	$M_0^1 I_0^{0-} T_0^1$
14	29622	с.	$J^1 I_0^{0-} T_0^1$	39	30524	ср.	$L_0^2 T_0^1$
15	29640	сл.	$K_0^1 T_0^1$	40	30601	ср./сл.	—
16	29664	сл.	$K_0^1 I_0^{0-} T_0^1$	41	30612	с./ср.	$M_0^1 I_0^{0-} T_0^2$
17	29689	с.	$J_0^1 T_0^2$	42	30672	с. шир.	$M_0^1 T_0^3$
18	29712	ср.	$J_0^1 I_0^{0-} T_0^2$	43	30733	ср.	$J_0^1 M_0^1 T_0^1$
19	29759	ср.	$J_0^1 t_0^1$	44	30835	сл.	$J_0^1 M_0^1 T_0^2$
20	29783	ср.	$J_0^1 I_0^{0-} t_0^1$	45	30934	сл.	$J_0^1 M_0^1 T_0^3$
21	29854	ср./сл.	$J_0^2 T_0^1$	46	31075	с. шир.	$M_0^1 L_0^1 T_0^1$
22	29881	ср./сл.	$J_0^2 T_1^2$	47	31632	с. шир.	$M_0^2 T_0^1$
23	29902	ср./сл.	$J_0^2 I_0^{0-} T_0^1$	48	32248	с. шир.	$M_0^2 L_0^1 T_0^1$
24	29926	ср.	$L_0^1 T_0^1$	49	32767	с. шир.	$M_0^3 T_0^1$
25	29950	ср./сл.	$J_0^2 T_0^2$				

Примечание. Обозначение вибронных переходов дано в виде $N_{\nu''}^{\nu'}$, где N — условное обозначение формы фундаментального колебания молекулы ($N = I, J, K, L, M, T, t$ — см. табл. 3), а ν'' и ν' — колебательные квантовые числа основного и возбужденного электронного состояния соответственно.

торсионных туннелирований) к группе молекулярной симметрии [20] $G_2(E, E^*)$ [2 - 5, 7], которая изоморфна точечной группе симметрии C_s . Поэтому электронный переход $S_1 \leftarrow S_0$ указанных молекул может быть обозначен как $\tilde{A}^1 A'' \leftarrow \tilde{X}^1 A'$ -переход.

Очевидно, что это же должно быть справедливо и для молекулы ДМП. Поэтому можно ожидать, что полоса торсионного (СНО) перехода T_0^1 должна быть полосой гибридного (A + B)-типа, а полоса перехода T_0^2 — C-типа (главная ось инерции C

расположена перпендикулярно плоскости симметрии молекулы ДМП [12]). Если же наблюдаемые полосы (29211, 29319, 29423 и 29526 см^{-1}) относятся к торсионной (СНО) секвенции $T_{\nu'}^{\nu''}$ ($\nu' = \nu'' = 0, 1, 2, 3$), то все они должны быть полосами С-типа.

Для расчетов вращательных контуров вибронных полос мы использовали программу, аналогичную описанной в [21]. Перед проведением расчетов нами были уточнены геометрические параметры молекулы ДМП в S_0 -состоянии. Хотя принятые в работе [12] параметры хорошо воспроизводят экспериментальные (микроволновые) величины вращательных постоянных (экспериментальные: $A \approx 4496$, $B = 2771.56$ и $C = 2735.43$ МГц; рассчитанные: $A = 4518$, $B = 2763.68$ и $C = 2742.60$ МГц), они представляются слишком грубыми, так как все принятые расстояния $r(\text{C}-\text{C})$ были одинаковыми, а валентные углы были приняты либо тетраэдрическими, либо тригональными. Поэтому мы, основываясь на результатах неэмпирического квантово-механического расчета геометрических параметров молекулы ДМП (с использованием базиса 4-21ГФ) [16], а также на экспериментальных (микроволновых) геометрических параметрах конформеров молекул пропаналя [8] и 2-метилпропаналя [10], подбирали для ДМП геометрические параметры, хорошо воспроизводящие экспериментальные вращательные постоянные и согласующиеся с геометрическими параметрами родственных молекул. Принятые геометрические параметры и вычисленные вращательные постоянные молекулы ДМП в S_1 -состоянии равны: $r(\text{C}=\text{O}) = 1.210 \text{ \AA}$, $r(\text{C}_{\text{т. бут}}-\text{C}) = 1.515 \text{ \AA}$, $r(\text{C}_{\text{мет}}-\text{C}_{\text{т. бут}}) = 1.535 \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{H}_{\text{альд}}) = 1.115 \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{H}_{\text{мет}}) = 1.100 \text{ \AA}$, $\angle \text{CCO} = 125.0^\circ$, $\angle \text{CSH}_{\text{альд}} = 114.0^\circ$, $\angle \text{CCC} = 109.0^\circ$, $\angle \text{CSH}_{\text{мет}} = 110.3^\circ$, $\angle \text{CCSH}_{\text{мет}} = 0^\circ$; $\pm 120^\circ$; $A'' = 0.1504 \text{ см}^{-1}$, $B'' = 0.0921 \text{ см}^{-1}$, $C'' = 0.0915 \text{ см}^{-1}$; $F_t = 5.34 \text{ см}^{-1}$ и $F_T = 1.88 \text{ см}^{-1}$ (F_t и F_T – приведенные вращательные постоянные).

При выборе геометрических параметров для молекулы ДМП в S_1 -состоянии мы учитывали оцененные величины геометрических параметров для молекул ацетальдегида [2 - 4, 22], пропаналя [5, 6] и 2-метилпропаналя [7] в S_1 -состояниях. Для всех указанных молекул хорошее согласие между рассчитанными и экспериментальными вращательными контурами вибронных полос наблюдалось в том случае, когда по сравнению с S_0 -состояниями в S_1 -состояниях длина связи $\text{C}=\text{O}$ увеличивалась на $0.1 \text{ \AA}$ и, кроме того, неплоское (пирамидальное) строение альдегидной группы в S_1 -состояниях молекул в одномерном приближении описывалось как выход связи $\text{C}=\text{O}$ из плоскости $\text{CSH}_{\text{альд}}$ в случае молеку-

лы ацетальдегида [22] (при этом величина угла $\text{CSH}_{\text{альд}}$ сохранялась) или как выход связи $\text{CH}_{\text{альд}}$ из плоскости CCO в случае конформеров пропаналя [5, 6] и 2-метилпропаналя [7] (при этом величина угла CCO уменьшалась на $1 - 2^\circ$).

Для молекулы ДМП в S_1 -состоянии мы варировали (в разных комбинациях) параметры: $r(\text{C}=\text{O})$, $r(\text{C}-\text{C}_{\text{мет}})$, $\angle \text{CCO}$, $\angle \text{CCC}$ и углы выхода связей $\text{CH}_{\text{альд}}$ или CO из плоскости симметрии. Лучшее совпадение рассчитанных и экспериментальных вращательных контуров вибронных полос мы получили для двух наборов геометрических параметров в S_1 -состоянии относительно S_0 -состояния: (I) $\Delta r(\text{CO}) = r'(\text{CO}) - r''(\text{CO}) = 0.1 \text{ \AA}$, угол выхода связи CO из плоскости $\text{CSH}_{\text{альд}}$ равен 30° (аналогично молекуле ацетальдегида) и $\Delta r(\text{CC}_{\text{мет}}) = -0.05 \text{ \AA}$; (II) $\Delta r(\text{CO}) = 0.1 \text{ \AA}$, $\Delta \angle \text{CCO} = -1.0^\circ$, угол выхода связи $\text{CH}_{\text{альд}}$ из плоскости CCO равен 30° ,³ (аналогично конформерам молекул пропаналя и 2-метилпропаналя) и $\Delta r(\text{CC}_{\text{мет}}) = -0.07 \text{ \AA}$ (рис. 3)⁴. Из рис. 3 видно, что для обоих вариантов расчета гибридная полоса (A + B)-типа практически неотличима от полосы С-типа и хорошо согласуется с экспериментальными двойными полосами по величине расстояния между пиками.

Этот результат показывает, что для молекулы ДМП расчеты вращательных контуров, к сожалению, не позволяют ни однозначно оценить геометрические параметры в S_1 -состоянии, ни обобщать отнесение интервалов $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ к торсионной (СНО) прогрессии или секвенции. Однако, как было отмечено выше, отнесение полосы 29319 см^{-1} к торсионному переходу T_1^1 привело бы к слишком большим величинам торсионной

² При "пирамидальном искажении" альдегидных групп молекул альдегидов в S_1 -состояниях (относительно S_0 -состояний) могут изменяться, вообще говоря, все углы альдегидной группы; однако в одномерном (точнее, однокоординатном) приближении (которое используется при определении потенциальной функции инверсии по экспериментальным данным [23, 24]) такое "искажение" можно описать либо выходом связи $\text{CH}_{\text{альд}}$ из плоскости CCO , при этом угол CCO не изменяется, либо выходом связи CO из плоскости $\text{CSH}_{\text{альд}}$, при этом не изменяется угол $\text{CSH}_{\text{альд}}$.

³ Величина угла выхода связи $\text{CH}_{\text{альд}}$ из плоскости CCO для молекулы ДМП принималась по аналогии с молекулами пропаналя и 2-метилпропаналя. Ее изменение практически не влияет на вращательные контуры вибронных полос вследствие малой массы атома водорода.

⁴ Для согласования рассчитанных и экспериментальных вращательных контуров вибронных полос молекул ацетальдегида [22], конформеров пропаналя [5, 6] и 2-метилпропаналя [7] не требовалось изменения длин связей $\text{C}-\text{C}$. Однако, как будет показано ниже, в УФ-спектре молекулы ДМП валентное колебание CC_3 очень активно, что, согласно принципу Франка-Кондона, указывает на возможное различие между длинами связей $\text{CC}_{\text{мет}}$ молекулы ДМП в S_0 - и S_1 -состояниях. Действительно, указанное выше уменьшение длин связей $\text{CC}_{\text{мет}}$ улучшает согласие рассчитанных и экспериментальных вращательных контуров.

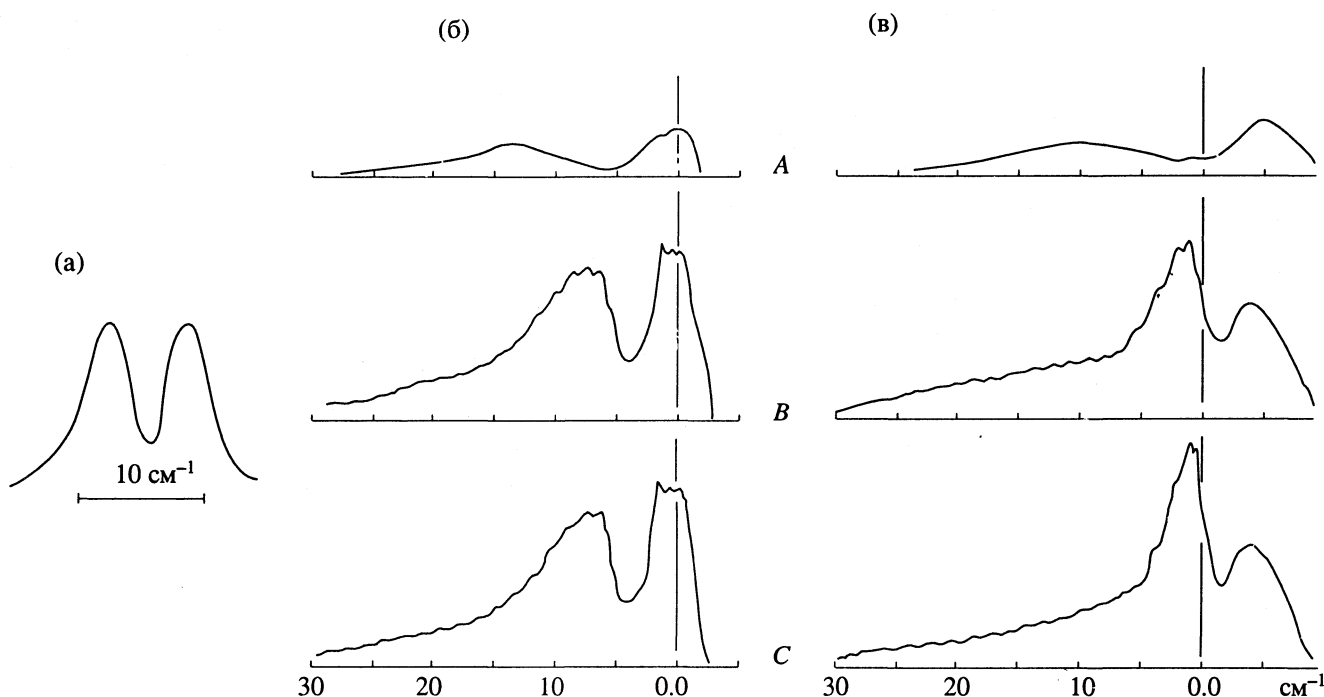


Рис. 3. Экспериментальный (а) и рассчитанные (б, в) вращательные контуры вибронных полос А-, В- и С-типов молекулы ДМП. Контуры рассчитывались с использованием двух возможных вариантов геометрических параметров ДМП в S_1 -состоянии: б – I, в – II (см. текст). Вариантам I и II отвечают вращательные постоянные: $A' = 0.1594$, $B' = 0.0938$, $C' = 0.0928$ см^{-1} и $A' = 0.1628$, $B' = 0.0932$, $C' = 0.0922$ см^{-1} соответственно.

(СНО) частоты и барьера внутреннего (СНО) вращения в S_1 -состоянии. Поэтому мы отнесли полосу 29319 см^{-1} к торсионному переходу T_0^1 (табл. 2) и полагаем, что полосы торсионной (СНО) секвенции очень малоинтенсивны и не наблюдаются.

Из этого отнесения по принципу Франка–Кондона следует, что минимумы потенциальной энергии молекулы ДМП в S_0 - и S_1 -состояниях должны быть значительно смещены по координате внутреннего (СНО) вращения аналогично молекуле ацетальдегида [2–4] и в отличие от молекул пропаналя [5, 6] и 2-метилпропаналя [7]. Учитывая найденную аналогию в строении молекул ДМП и ацетальдегида, мы предположительно рассматриваем вариант (I) изменения геометрических параметров ДМП в S_1 -состоянии как более предпочтительный.

Вернемся к отнесению колебательной структуры электронного $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода молекулы ДМП. Следует отметить, что кроме описанных выше особенностей в характерной группе полос наблюдаются также интервалы 10 – 14 см^{-1} (например, расстояния между полосами 29332 и 29319 см^{-1} , а также 29368 и 29357 см^{-1} и 279 см^{-1} (расстояние между полосами 29490 и 29211 см^{-1} ; табл. 2). Возможно, что указанные интервалы, или по крайней мере интервал 279 см^{-1} , связаны с торсионным колебанием метильной группы или

метильных групп (табл. 2). Однако надежно отнести эти интервалы не удастся, так как ни для молекулы пропаналя [5, 6], ни для молекулы 2-метилпропаналя [7] в УФ-спектрах поглощения нам не удалось найти вибронных переходов, связанных с торсионным движением метильных групп.

Характерная группа полос в УФ-спектре среднего разрешения наблюдается не только от “начала” электронного перехода $S_1 \leftarrow S_0$ (29211 см^{-1}), но и от ряда “псевдоначал”, отнесенных нами к переходам на фундаментальные колебательные уровни молекулы ДМП в S_1 -состоянии (табл. 2). Хотя в этих случаях наблюдаются не сами “псевдоначала” (которые, как и “начало”, очень малоинтенсивны), а связанные с ними полосы торсионных переходов $T_0^{v'}$, где $v' = 1, 2, \dots$, значения фундаментальных колебательных частот ДМП в S_1 -состоянии легко могут быть вычислены (с точностью до постоянных ангармонического взаимодействия этих и торсионных (СНО) колебаний (см. табл. 3). В порядке возрастания величин частот прежде всего следует отметить частоту 270 см^{-1} , а также ряд ее обертонов (табл. 2), очень хорошо описываемые гармоническим значением частоты ($\omega = 276 \text{ см}^{-1}$) и постоянной ангармоничности ($2x = -6 \text{ см}^{-1}$). Следовательно, указанная частота, во-первых, вероятнее всего, относится к полносимметричному колебанию (описание ее

Таблица 3. Фундаментальные колебательные частоты ν_i молекулы 2,2-диметилпропаналя в возбужденном (S_1) электронном состоянии

ν_i , см^{-1}	i	Отнесение	Симметрия колебания
~40	I	инверс. γ (CO)	a''
108	T	торс. τ (CHO)	a''
270	J	ρ (CC_3)	a'
279	t	торс. τ (CH_3)	a' или a''
321	K	δ (CCO)	a'
607	L	ν (CC_3)	a'
1150	M	ν (CO)	a'

обертонов не требует введения поправки на разность контуров полос разных типов, хотя, как было показано выше, вращательные контуры полос ($A + B$)- и C -типов очень похожи) и, во-вторых, не относится к торсионному (CH_3) колебанию, так как в этом случае колебательные уровни сходились бы не столь равномерно; мы отнесли данную частоту к полносимметричному деформационному колебанию *трет*-бутильной группы, частота которого для ДМП в S_0 -состоянии в жидкой фазе составляет 322 см^{-1} [13, 14]. Значительно менее интенсивная полоса 321 см^{-1} отнесена нами к плоскому колебанию группы CCO (587 см^{-1} в S_0 -состоянии [13]).

“Псевдоначал” 607 см^{-1} сопровождается группой настолько интенсивных полос торсионной прогрессии (с инверсионным расщеплением), что они легко наблюдаются в виде полосы даже в УФ-спектре низкого разрешения (рис. 1). Эта частота может быть отнесена к полносимметричному валентному колебанию $\nu(\text{CC}_3)$ или деформационному колебанию метильных групп $\rho(\text{CH}_3)$ симметрии a' или a'' (соответствующие значения в S_0 -состояниях составляют 764 или 884 - 942 см^{-1} [14]). Поскольку, как было указано выше, уменьшение длин связей $\text{CC}_{\text{мет}}$ улучшает согласие между рассчитанными и экспериментальными вращательными контурами вибронных полос, мы считаем первое отнесение более предпочтительным. Наконец, частота 1150 см^{-1} , для которой также наблюдаются второй и третий обертоны, отнесена к валентному колебанию $\text{C}=\text{O}$. В спектре наблюдаются также комбинации этих “псевдоначал” (табл. 2).

Значения торсионных (CHO) переходов молекулы ДМП в S_1 -состоянии позволяют определить величину потенциального барьера внутреннего вращения V_3 (для потенциальной функции внутреннего вращения вида $V(\phi) = V_3(1 - \cos 3\phi)/2$, где ϕ – угол внутреннего вращения). Необходимая для расчета величина приведенной вращательной постоянной $F = h/8\pi^2 c I_{\text{пр}}$, где $I_{\text{пр}}$ – приведенный мо-

мент инерции, была вычислена с использованием варианта (I) геометрических параметров молекулы ДМП в S_1 -состоянии. Вычисленные значения F и V_3 составляют 1.54 см^{-1} и 910 см^{-1} (10.9 кДж/моль) соответственно.

Если сделанное выше отнесение частоты 279 см^{-1} к торсионному колебанию метильного волчка ДМП в S_1 -состоянии верно, то такой частоте соответствует потенциальный барьер 1770 см^{-1} (21.2 кДж/моль), в этом случае $F = 5.34 \text{ см}^{-1}$.

Вид потенциальной функции инверсии определить невозможно вследствие недостатка экспериментальных данных, так как для определения трехпараметрической функции [23, 24] необходимо знать положения хотя бы трех инверсионных уровней энергии, в то время как в нашем спектре мы определили энергию лишь одного уровня $0^0- - 0^0+$ ($\approx 40 \text{ см}^{-1}$). Однако близость значения указанного инверсионного расщепления нулевого колебательного уровня молекулы ДМП и соответствующих величин для молекул ацетальдегида [2 - 4] и конформеров пропаналя [5, 6] и 2-метилпропаналя [7] указывает на то, что величина потенциального барьера инверсии молекулы ДМП в S_1 -состоянии составляет $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ (7.2 кДж/моль).

В заключение авторы выражают благодарность Т.С. Кузнецовой за синтез образца ДМП, исследованного в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kilb R.W., Lin C.C., Wilson E.B. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. No. 6. P. 1695.
2. Noble M., Apel E.C., Lee E.K.C. // Ibid. 1983. V. 78. No. 5. P. 2219.
3. Noble M., Lee E.K.C. // Ibid. 1984. V. 81. No. 4. P. 1632.
4. Baba M., Hanazaki I., Nagashima U. // Ibid. 1985. V. 82. No. 9. P. 3938.
5. Алексеев В.Н., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 99.
6. Алексеев В.Н., Годунов И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 498.
7. Бадави М., Годунов И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 490.
8. Randell J., Hardy J.A., Cox A.P. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 1988. V. 84. No. 8. P. 1199.
9. Van Nuffel P., Van den Enden L., Van Alsenoy C., Geise H.J. // J. Mol. Struct. 1984. V. 116. No. 1, 2. P. 99.
10. Stiefvater O.L. // Z. Naturforsch. Ser. A. 1986. B. 41. No. 4. S. 641.
11. Guillory J.K., Bartell L.S. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. No. 2. P. 651.
12. Ronn A.M., Woods R.C. // Ibid. 1966. V. 45. No. 10. P. 3831.

13. Durig J.R., Craven S.M., Mulligan J.H. et al. // Ibid. 1973. V. 58. No. 4. P. 1281.
14. Crowden G.A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1973. No. 9. P. 1241.
15. Durig J.R., Kenton R., Phan H.V., Little T.S. // J. Mol. Struct. 1991. V. 247. P. 237.
16. Schafer L., Ewbank J.D., Sian K., Klimkowski V.J. // Ibid. 1985. V. 133. P. 281.
17. Cosse-Barbi A. // Ibid. 1978. V. 49. No. 1. P. 181.
18. Campbell K.N. // J. Amer. Chem. Soc. 1937. V. 59. No. 10. P. 198.
19. Wiberg K.B., Walters V., Colson S.D.A. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. No. 20. P. 4723.
20. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1981.
21. Brand J.C.D. // Internat. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser. 1 (Spectroscopy / Ed. by D.A. Ramsay). 1972. V. 3. P. 155.
22. Yakovlev N.N., Godunov I.A. // Can. J. Chem. 1992. V. 70. No. 3. P. 931.
23. Coon J.B., Naugle N.W., McKenzie R.D. // J. Mol. Spectr. 1966. V. 20. No. 1. P. 107.
24. Ueda T., Shimanouchi T. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. No. 10. P. 4042.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ
СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ГУМИНОВЫХ КИСЛОТАХ
МЕТОДАМИ ЭПР И МЕХАНОАКТИВАЦИИ

© 1993 г. Д. С. Типикин*, Г. Г. Лазарев**, В. А. Жорин*, Я. С. Лебедев*

*Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

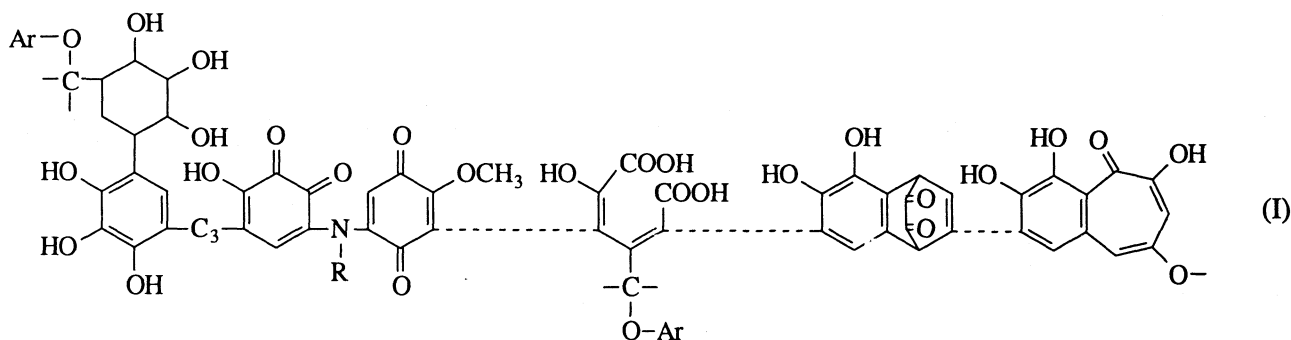
**Институт химии при Национальном университете Мексики, Мехико

Поступила в редакцию 19.01.93 г.

На основе анализа сверхтонкой структуры сигнала ЭПР натриевой соли гуминовой кислоты и результатов экспериментов по механохимической генерации радикальных пар с участием этого соединения обсужден возможный механизм происхождения сигналов ЭПР в гуминовой кислоте. С помощью ряда экспериментов показаны свойства натриевой соли гуминовой кислоты как хинона и как сложнотетрафенольного полифенола, сделан вывод о преимущественно хиноидной структуре соединения.

При разложении органических остатков в почве идут сложные процессы образования новых соединений, в том числе и гуминовой кислоты – продукта конденсации различных веществ растительного, животного и микробного происхождения [1]. В работе [2] предлагается следующая гипотетическая формула гуминовой кислоты:

Chemical Company. Чистую гуминовую кислоту получали из этого препарата с помощью соляной кислоты: гуминовая кислота не растворима в воде и выпадает в осадок, который тщательно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Для регистра-



Особенностью гуминовых кислот является наличие в них парамагнетизма. В ряде работ уже предпринимались попытки раскрыть природу сигнала ЭПР [2 - 4], чаще всего предполагают, что сигнал ЭПР обусловлен семихинонными радикалами [2, 3], однако в литературе не встречается упоминаний о прямом наблюдении сверхтонкой структуры (СТС) сигнала. В нашей работе описано, как можно зарегистрировать СТС сигнала в натриевой соли гуминовой кислоты. На основании этих данных, а также результатов экспериментов по механоактивации анализируется происхождение свободных радикалов в гуминовых кислотах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали натриевую соль гуминовой кислоты производства фирмы Aldrich

ции спектров ЭПР использовали стандартный ЭПР-спектрометр (X-band).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исходном состоянии натриевая соль гуминовой кислоты представляет собой темно-коричневый аморфный порошок, хорошо растворимый в воде. Сигнал ЭПР твердого вещества при комнатной температуре представляет собой синглет шириной 7.0 Гс с g -фактором, равным 2.0033. Концентрация радикалов равна $3.4 \times 10^{17} \text{ г}^{-1}$. Форма линии является промежуточной между лоренцевой и гауссовой, т.е. свидетельствует о наличии неразрешенной СТС. Температурные зависимости интенсивности сигнала (числа спинов) и ширины для твердого состояния показаны на рис. 1 (кри-

вые 1 и 2 соответственно). Такие зависимости типичны для гуминовых кислот и их солей [2].

Натриевая соль гуминовой кислоты растворяется в воде в неограниченном количестве. В работе [5] отмечается, что гуминовые вещества могут содержать количество влаги, до 20 раз превышающее их массу. По-видимому, вследствие своих сильных водоадсорбирующих свойств натриевая соль гуминовой кислоты содержит некоторое количество воды практически всегда, аккумулируя ее из воздуха при хранении. На это указывает и тот факт, что натриевая соль гуминовой кислоты проводит электрический ток. Проводимость при комнатной температуре и влажности 50% составляет 10^{-3} Ом/м, но при увеличении влажности воздуха от 50 до 100% она возрастает в 10^4 раз, а при откачке образца в виде тонкой пленки падает до величины, меньшей чем 10^{-7} Ом/м (предел чувствительности использованной аппаратуры). При поглощении вода оказывается весьма прочно связанной с молекулами натриевой соли гуминовой кислоты: непродолжительная откачка до 10^{-2} мм рт. ст. при комнатной температуре в течение 10 мин ведет лишь к небольшому (на ~10%) увеличению ширины сигнала ЭПР при неизменном числе спинов в нем. Вместе с тем, как будет показано ниже, присутствие воды, по-видимому, оказывает решающее влияние на ход температурной зависимости интенсивности сигнала от температуры (кривая 2 на рис. 1).

При растворении в воде сигнал ЭПР остается одиночной линией с шириной 5 - 6 Гс. Точное определение ширины линии в водном растворе оказывается невозможным вследствие сильного искажения формы линии, вызванного падением добротности резонатора при исследовании водного образца. Вместе с тем можно утверждать, что сильного сужения линии не происходит.

Как правило, при растворении в жидкости быстрое движение приводит к усреднению диполь-дипольных уширений и дает возможность наблюдать СТС сигнала [6]. В воде этого не происходит, возможно потому, что натриевая соль гуминовой кислоты в воде дает не истинный раствор, а находится в агрегированном состоянии, например в виде коллоидного раствора.

В органических растворителях рассматриваемое вещество не растворяется. Чтобы определить СТС сигнала, нами были испробованы смеси органических растворителей с водой. В системе вода + тетрагидрофуран (ТГФ – растворитель, смешивающийся с водой в любой пропорции) натриевая соль гуминовой кислоты при не слишком большой концентрации ТГФ еще растворяется, хотя и не так хорошо, как в воде.

При растворении натриевой соли гуминовой кислоты в подобной смеси (типичное отношение вода : ТГФ = 2 : 1) сигнал ЭПР приобретает вид, показанный на рис. 2. Это сигнал семихинонного

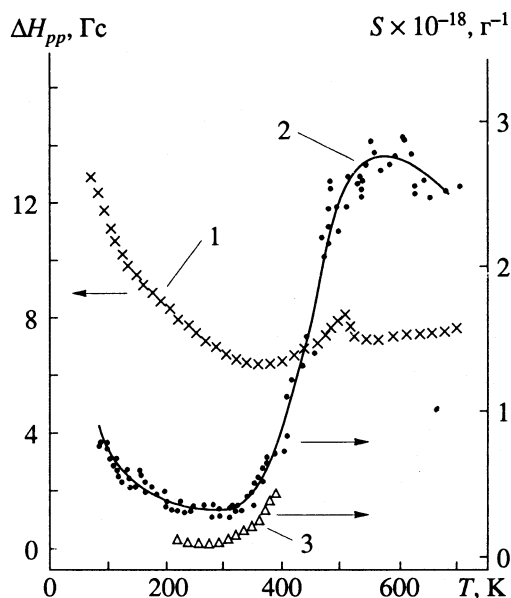


Рис. 1. Температурные зависимости ширины (1) и числа спинов (2) сигнала ЭПР в натриевой соли гуминовой кислоты. Кривая 3 соответствует температурной зависимости числа спинов в особом образце приготовленном образце хингидрона (см. текст).

радикала с расщеплением 2.4 Гс [6] и отношением интенсивностей линий 1 : 4 : 6 : 4 : 1, т.е. с расщеплением на четырех эквивалентных протонах.

Чтобы доказать, что при подобной процедуре регистрируется спектр ЭПР именно радикала натриевой соли гуминовой кислоты, а не посторонних радикалов, образующихся при разложении данного вещества в ТГФ, был поставлен следующий опыт. Раствор натриевой гуминовой кислоты в воде замораживали в жидком азоте и записывали спектр ЭПР при температуре жидкого азота, что позволяет избежать уменьшения добротности и искажения формы линии и дает возможность точно определять концентрацию спинов в водных растворах. Ширина сигнала при этом составляла те же 13 Гс, что и в твердом состоянии при той же температуре. После размораживания раствора вводили в него ТГФ, проверяли, что спектр расщепился, и снова замораживали образец. При этом ни ширина, ни форма линии, ни количество спинов в образце не менялись, т.е. при добавлении ТГФ к раствору не происходит образования новых радикалов, спектр которых мог бы давать сигнал из пяти линий, а регистрируется спектр ЭПР-центров в натриевой соли гуминовой кислоты. Вместе с тем присутствие ТГФ в растворе меняет состояние, в котором существуют радикалы в водном растворе, и ведет к тому, что в растворе вода + ТГФ они начинают гибнуть и устанавливается новое значение их концентрации: за время ~1 ч число спинов уменьшается на 40%, но после испарения ТГФ из раствора (через 3 - 4 ч) исходное число спинов

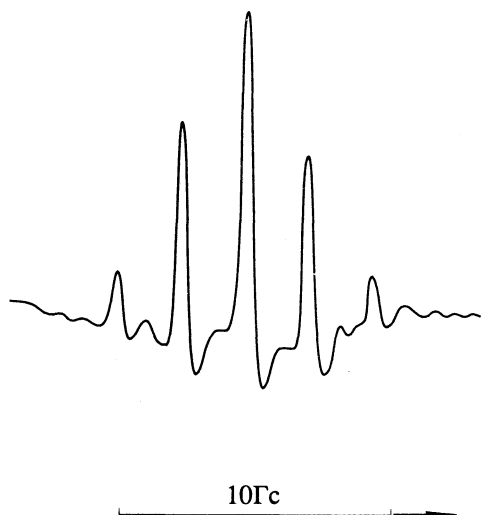


Рис. 2. Сверхтонкое расщепление сигнала ЭПР в натриевой соли гуминовой кислоты, растворенной в смеси вода + тетрагидрофуран.

полностью восстанавливается и не меняется при последующем хранении в водном растворе в течение суток.

По мере испарения ТГФ из раствора появляется одиночная линия в спектре, интенсивность которой растет, в то время как сигнал семихинонного радикала ослабевает, и после полного испарения ТГФ исходный спектр натриевой соли гуминовой кислоты восстанавливается.

Проведенные эксперименты доказывают семихинонное происхождение радикалов в натриевой соли гуминовой кислоты. Остается понять, как образуется семихинонный радикал. Для этого необходимо установить, содержатся ли в исследуемом соединении оксифенольные или хиноидные группировки (либо и те и другие) и в какой пропорции, поскольку семихинонные радикалы являются промежуточным продуктом как окисления первых, так и восстановления вторых; кроме того, необходимо установить механизм образования радикалов. В литературе предложено множество гипотетических формул гуминовой кислоты типа I, содержащих как хиноидные, так и оксифенольные группировки, включенные в сложные конденсированные соединения [1 - 4]. Исходя из этих формул можно предположить, что натриевая соль гуминовой кислоты – амфотерное соединение, проявляющее в зависимости от условий как свойства хинона (акцептора протона или электрона, окислителя), так и свойства сложного замещенного одно-, двух- или трехатомного фенола (донора электронов и/или протонов, восстановителя).

Нами предлагается метод, который позволяет, с одной стороны, производить оценку содержания тех или иных (оксифенольных или хиноидных) группировок в гуминовых кислотах и их со-

лях, а с другой – устанавливать механизм образования радикалов и регистрировать радикальные продукты, предшествующие образованию свободных радикалов в гуминовых кислотах, – так называемые радикальные пары. Учитывая простоту метода, можно предположить, что он окажется полезным и при оценке степени гумификации почв.

Метод состоит в механохимической генерации стабильных радикальных пар непосредственно в твердой фазе путем совместного механического истирания двух соединений: донора и акцептора [7]. При этом образуются радикальные комплексы, состоящие из двух непосредственно контактирующих радикалов, – радикальные пары, играющие особую роль в механизме химических реакций в твердых телах и растворах. Они являются интермедиатами в реакциях диссоциации–рекомбинации, одноэлектронного переноса и диспропорционирования, в процессах, обуславливающих магнитные и спиновые эффекты.

Основной параметр спектров ЭПР радикальных пар – константа тонкой структуры D , характеризующая диполь-дипольное взаимодействие между спинами неспаренных электронов [8]. В порошке спектр ЭПР радикальной пары имеет вид, показанный на рис. 3, там же показано, как определяется значение D (стрелками отмечены перпендикулярные компоненты второй радикальной пары, образующейся в той же системе); $D = (D_1 + D_2)/2$.

При совместном истирании полученной из натриевой соли гуминовой кислоты с 2,3,5,6-тетрахлор-*n*-хиноном (хлоранилом) гуминовая кислота играет роль донора протонов, восстановителя. При этом получают три типа радикальных пар: с $D = 236$ Гс (спектр показан на рис. 3), $D = 119$ Гс (отмечено стрелками на рис. 3) и с $D = 180$ Гс (относительно слабый сигнал и на рисунке не показан). Механохимическую обработку проводили в фарфоровой ступке путем растирания с усилием в течение 5 - 8 мин 2 мм³ смеси, состоящей из равных количеств гуминовой кислоты и хлоранила. Общая концентрация спинов в таких радикальных парах достигает 5×10^{17} г⁻¹ (определяли по формуле, приведенной в [8]). В натриевой соли гуминовой кислоты свойства донора выражены гораздо слабее, она не дает радикальных пар с хлоранилом. Это не означает, что в подобном соединении больше нет фенольных группировок, просто, по-видимому, наиболее активные из них дают соли типа фенолятов при реакции с NaOH [9].

В гораздо большей степени гуминовая кислота и натриевая соль гуминовой кислоты проявляют свойства хинона. И соль, и кислота дают стабильные радикальные пары (концентрация 5×10^{18}) с 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехином. Их спектр показан на рис. 4. (На рис. 3 и 4 виден “зашкаленный” спектр монадикала – его концентрация тоже сильно возрастает при растирании, но в дей-

ствительности концентрация радикалов в системе в 2 - 3 раза меньше, чем радикальных пар, так как пары имеют гораздо большую ширину линии, и их сигнал распределен в большем диапазоне магнитных полей.) Следует заметить, что примерно такая же концентрация пар наблюдается при растирании чистого замещенного хинона с этим пирокатехином [7], т.е. гуминовая кислота по структуре должна быть весьма близка к полихинонам [3]. Получаемое таким способом вещество хранили на воздухе при комнатной температуре, время гибели радикальных пар при таких условиях порядка месяца, полученные же при этом радикалы в твердой фазе были стабильными за время наблюдения (6 мес.). При растворении в воде или органических растворителях (растворяется или натриевая соль гуминовой кислоты, или пирокатехин, второе вещество выпадает в осадок) радикальные пары мгновенно гибнут, но появившиеся дополнительно к уже имеющимся свободные радикалы частично сохраняются, и после высушивания концентрация свободных радикалов в полученной смеси увеличивается в 3 - 5 раз по сравнению с исходной концентрацией в натриевой соли гуминовой кислоты.

Аналогичную реакцию образования донорно-акцепторного комплекса можно провести и в растворе. Для этого, правда, не подходит 3,5-дитрет-бутилпирокатехин, нерастворимый в воде, но можно воспользоваться гидрохиноном. Так, если взять исходный образец натриевой соли гуминовой кислоты (концентрация спинов $3.4 \times 10^{17} \text{ г}^{-1}$), растворить в воде и добавить всего лишь 15% (по массе) не имеющего своего сигнала ЭПР растворимого в воде гидрохинона, то после выпаривания при комнатной температуре концентрация спинов возрастет в ~5 раз и составит $1.57 \times 10^{18} \text{ г}^{-1}$. Если записать спектр водного раствора, содержащего натриевую соль гуминовой кислоты и гидрохинон, то можно увидеть сильный сигнал семихионного радикала, состоящий из пяти линий с расщеплением 2.5 Гс. В то же время при добавлении в раствор натриевой соли гуминовой кислоты *n*-хинона после выпаривания наблюдается только двухкратное увеличение числа спинов, подтверждающее вывод о том, что хиноидные свойства этого соединения выражены более сильно.

Преимущество механохимического способа генерации радикальных продуктов заключается в том, что он позволяет непосредственно видеть радикальную пару – предшественника образования радикалов. Наблюдение радикальных пар позволяет предложить полную схему генерации свободных радикалов в натриевой соли гуминовой кислоты. При биохимическом окислении органического вещества почвы образуется содержащая хиноидные группировки гуминовая кислота (см. структуру I), обладающая акцепторными свойствами. Она “собирает” на себя имеющиеся в почве в достаточном количестве вещества, обла-

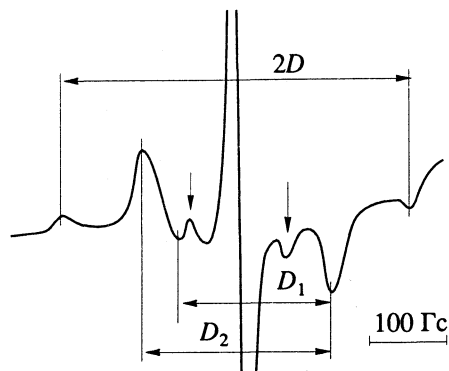


Рис. 3. Спектры ЭПР радикальных пар, образующихся при механохимическом взаимодействии гуминовой кислоты с 2,3,5,6-тетрахлор-*p*-хиноном.

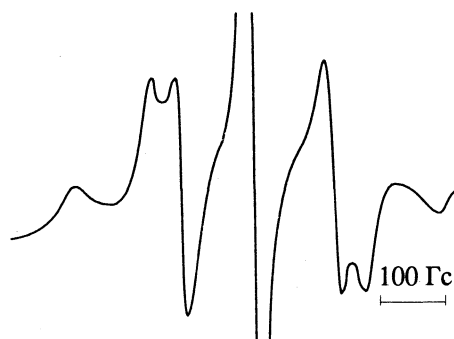
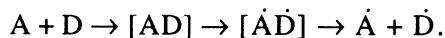


Рис. 4. Спектры ЭПР радикальных пар, образующихся при механохимическом взаимодействии натриевой соли гуминовой кислоты с 3,5-ди-трет-бутилпирокатехином.

дающие донорными свойствами (сложнозамещенные фенолы, пирокатехины и т.д. [9]), – восстановители, образуя с ними комплексы типа хингидрона. При образовании такого комплекса (возможно, вместо него) есть некая вероятность образования радикальной пары, распадающейся, в свою очередь, на два свободных радикала:



Все эти стадии обратимы, и выход того или иного продукта зависит от условий проведения эксперимента. Механохимически удается накопить большую концентрацию радикальных пар, но в природе, по-видимому, их время жизни крайне мало, и они сразу дают свободные радикалы. Кроме того, возможно образование и комплекса с переносом заряда (в хингидроне именно комплекс с переносом заряда является основным продуктом, а концентрация радикалов невелика).

Кристаллы хингидрона были выбраны в качестве системы, моделирующей условия образования радикалов в гуминовой кислоте, и в частности, для объяснения необычной температурной зависимости $S(T)$. В хингидроне есть сигнал ЭПР с шириной линии 8 Гс, концентрацией радикалов

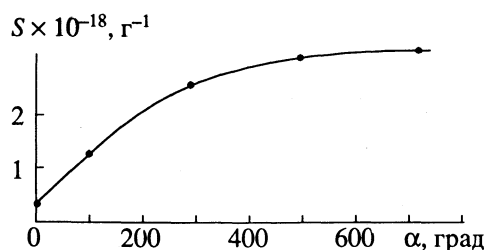


Рис. 5. Увеличение концентрации радикалов в натриевой соли гуминовой кислоты при воздействии высокого давления (20 кбар) и сдвиговой деформации, α – угол поворота наковален.

$6.4 \times 10^{16} \text{ г}^{-1}$ (меньшей, чем в натриевой соли гуминовой кислоты, но для моделирования температурной зависимости это не столь существенно). Оказалось, что даже сухие кристаллы хингидрона на воздухе дают сигнал, меняющийся не по закону Кюри ($S \sim 1/T$), а немного увеличивающийся (на 30%) по числу спинов при повышении температуры от 0 до 80°C . Но если слегка смочить кристаллы водой (масса воды не более 10%), что более точно моделирует натриевую соль гуминовой кислоты как очень гигроскопичное вещество, содержащее воду практически всегда, то при повышении температуры наблюдается пятикратное возрастание интенсивности (интегральной) сигнала (показано на рис. 1, кривая 3), хотя никакого расщепления линий, характерного для семихинонного радикала, не происходит (однако он все-таки сужается до 5 Гс уже при добавлении воды). В данном случае просто увеличивается доля растворенного в добавленной воде вещества, которое и дает увеличение концентрации радикалов. Расщеплению же линии препятствует сильное обменное сужение, связанное с существованием насыщенного раствора. Возможно, аналогичными причинами объясняется и увеличение концентрации радикалов при повышении температуры в натриевой соли гуминовой кислоты – происходят “растворение” этой соли в адсорбированной ею же воде и образование новых радикалов, как и в хингидроне.

Поскольку натриевая соль гуминовой кислоты является амфотерным соединением, сочетающим свойства фенола и хинона, было бы интересным попытаться получить увеличение концентрации радикалов при взаимодействии молекул этого вещества друг с другом без добавок доноров или акцепторов. Оказалось, что при воздействии высокого давления в сочетании со сдвиговой деформацией такой процесс действительно идет. Кривая увеличения концентрации радикалов в зависимости от угла поворота наковален показана на рис. 5. Видно десятикратное увеличение концентрации радикалов, т.е. в принципе радикалы могут получаться и при взаимодействии молекул этого соединения друг с другом. Вместе с тем при таком способе генерации радикалов образования

радикальных пар не происходит – по-видимому, в природном соединении содержатся лишь такие группировки, которые не дают стабильных пар.

Рассматриваемый до сих пор сигнал является не единственным сигналом ЭПР в натриевой соли гуминовой кислоты. При 77 К хорошо виден еще один сигнал шириной 2.8 Гс и $g = 2.0019$. Его интенсивность составляла 3% от интенсивности (числа спинов) основного сигнала, а соотношение g -факторов таково, что он накладывается на минимум первой производной основного сигнала – потому его и удаётся наблюдать. Указанный сигнал при температуре жидкого азота очень легко насыщается, и по кривой насыщения можно оценить время спин-решеточной релаксации $T_1 = 1.6 \text{ мс}$. По-видимому, длинное время T_1 и слабая интенсивность сигнала ведут к тому, что широкий сигнал, сужаясь при повышении температуры, закрывает узкий, который перестает наблюдаться при 130 К. Столь слабая интенсивность сигнала затрудняет его детальное изучение, но необычно длинное время спин-решеточной релаксации заставляет предположить, что этот сигнал ЭПР обусловлен электронами, застревающими в качестве дефектов в образце [10], или аналогичен узкому сигналу, наблюдающемуся иногда в углях [11].

Таким образом, изучение сигнала ЭПР в натриевой соли гуминовой кислоты и в гуминовой кислоте показывает, что он принадлежит семихинонному радикалу, возникающему при образовании донорно-акцепторного комплекса типа хингидронного. Примененный метод получения радикальных пар в твердом теле может оказаться полезным и при анализе других сложных биохимических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tate III, Robert L. // Soil Organic Matter Biological and Ecological Effects. N.Y.: John Wiley & Sons, 1987. P. 189.
2. Steelinc S., Tollin G. // Biochim. Biophys. Acta. 1962. V. 59. P. 31.
3. Haworth R.D. // Soil Sci. 1971. V. 111 (1). P. 71.
4. Wicander G., Norden B. // Ibid. 1987. V. 145 (4). P. 289.
5. Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. N.Y.: John Wiley & Sons, 1982. P. 443.
6. Wertz J.E., Bolton J.R. Electron Spin Resonance. Elementary Theory and Practical Applications. N.Y., 1972.
7. Типикин Д.С., Лазарев Г.Г., Лебедев Я.С. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 176.
8. Якимченко О.Е., Лебедев Я.С. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 6. С. 1018.
9. Biochemistry of phenolic compounds / Ed. by J.B. Harborn. L.: Acad. Press, 1964.
10. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К. и др. // ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. С. 98.
11. Bresgunov A.Yu., Dubinsky A.A., Poluektov O.G. et al. // Farad. Trans. 1990. V. 86. No. 19. P. 3185.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 622.785.001

КИНЕТИКА АДсорбЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ГАЗОВ НА ДВУХФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

© 1993 г. А. Г. Захаров

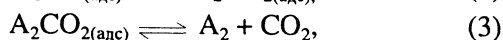
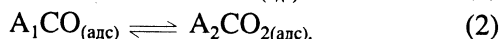
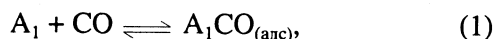
Академия наук Республики Казахстан, Химико-металлургический институт, Караганда

Поступила в редакцию 06.07.89 г.

Рассмотрена кинетика адсорбции СО и СО₂ в ходе процесса восстановления оксидов железа. Показано, что в зависимости от соотношения значений констант скорости элементарных стадий суммарного взаимодействия заполнение поверхности может происходить в трех различных режимах. Определены возникающие в данном случае отличия в равновесной степени покрытия от рассчитываемой по соответствующим зависимостям для однофазной поверхности, а также от предсказываемой изотермами конкурентной адсорбции Ленгмюра.

Постоянно существующая необходимость интенсификации химических процессов в системе твердое тело–газ, которая является определяющей во многих промышленных агрегатах, делает, по нашему мнению, актуальной задачу более детального исследования отдельных стадий этого сложного взаимодействия. В рамках данной работы предпринята попытка анализа закономерностей адсорбции СО и образующегося в процессе восстановления диоксида СО₂ на двухфазных поверхностях оксидов железа.

Решение поставленной задачи проведем, используя подход, впервые примененный И. Ленгмюром (см., например, [1]). Представим суммарное взаимодействие протекающим через следующие стадии:



где A_1 – высший оксид железа, A_2 – низший.

Близкая по форме схема процесса рассмотрена нами в [2, 3], которая, однако, отличается от (1) – (3) предположением об однофазности твердой поверхности и ее неизменности при протекании элементарного химического акта в адсорбированном слое. Проследим за теми изменениями в конечных результатах, которые будут следствием снятия этих допущений.

Запишем систему кинетических уравнений, описывающих скорость прямых и обратных реакций (1) – (3):

$$v_1 = \alpha_1 p_1 (N_1 - \theta_1 N), \quad (4)$$

$$v'_1 = \beta_1 \theta_1 N, \quad (5)$$

$$v_{1-2} = \gamma_1 \theta_1 N, \quad (6)$$

$$v_{2-1} = \gamma_2 \theta_2 N, \quad (7)$$

$$v_2 = \alpha_2 p_2 (N_2 - \theta_2 N), \quad (8)$$

$$v'_2 = \beta_2 \theta_2 N, \quad (9)$$

где N – общее количество активных центров на поверхности; N_1 и N_2 – то же для высшего и низшего оксидов; p_1 и p_2 – парциальное давление СО и СО₂; θ_1 и θ_2 – степень заполнения поверхности оксидом и диоксидом углерода; v_1 и v'_1 – скорости адсорбции и десорбции СО; v_2 и v'_2 – то же для СО₂; v_{1-2} – скорость преобразования адсорбированных молекул СО и соответствующих центров A_1 в адсорбированные же молекулы СО₂ и центры A_2 ; v_{2-1} – скорость обратного процесса; $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ – постоянные.

Система (4) – (9) отличается от принятой нами в [2, 3] при описании адсорбции кислорода на поверхности углеродсодержащих материалов видом уравнений (4) и (8), учитывающим принятое допущение о возможности адсорбции на активных центрах данного типа только одного газа: СО – на высшем оксиде, СО₂ – на низшем. Уравнения (6) и (7) по-прежнему в отличие от зависимостей, использованных И. Ленгмюром, учитывают возможность протекания химических процессов на поверхности, которые в данном случае приводят не только к преобразованию адсорбированных молекул, но и к изменению типа активных центров твердой фазы.

С учетом изложенного на основе (4) – (9) кинетику заполнения поверхности молекулами СО и СО₂ можно описать следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} d\theta_1 N / dt = & \alpha_1 p_1 (N_1 - \theta_1 N) - \\ & - \beta_1 \theta_1 N - \gamma_1 \theta_1 N + \gamma_2 \theta_2 N, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} d\theta_2 N / dt = & \alpha_2 p_2 (N_2 - \theta_2 N) - \\ & - \beta_2 \theta_2 N - \gamma_2 \theta_2 N + \gamma_1 \theta_1 N. \end{aligned} \quad (11)$$

Если в первом из них исключить $\theta_1 N$, а во втором – $\theta_2 N$ и принять при этом, что в ходе процесса, протекающего в адсорбированном слое, меняется со-

отношение высшего и низшего оксидов железа в составе твердой фазы, т.е. что $N_1(t)$ и $N_2(t)$ являются функциями времени, то вместо (10) и (11) будем иметь

$$d^2\theta_1 N/dt^2 + Ad\theta_1 N_1/dt + B\theta_1 N = C, \quad (12)$$

$$d^2\theta_2 N/dt^2 + Ad\theta_2 N/dt + B\theta_2 N = D, \quad (13)$$

где A и B – постоянные коэффициенты, равные

$$\begin{aligned} A &= \alpha_1 p_1 + \beta_1 + \gamma_1 + \alpha_2 p_2 + \beta_2 + \gamma_2, \\ B &= (\alpha_1 p_1 + \beta_1 + \gamma_1) (\alpha_2 p_2 + \beta_2 + \gamma_2) - \gamma_1 \gamma_2, \end{aligned} \quad (14)$$

а C и D зависят от времени следующим образом:

$$\begin{aligned} C &= \alpha_1 p_1 dN_1/dt + N_2 \gamma_2 \alpha_2 p_2 + \\ &+ (\alpha_2 p_2 + \beta_2 + \gamma_2) \alpha_1 p_1 N_1, \\ D &= \alpha_2 p_2 dN_2/dt + N_1 \gamma_1 \alpha_1 p_1 + \\ &+ (\alpha_1 p_1 + \beta_1 + \gamma_1) \alpha_2 p_2 N_2. \end{aligned} \quad (15)$$

С учетом последнего очевидно, что для решения (12) и (13) необходимо задать кинетику восстановления, т.е. либо зависимость $N_1(t)$, либо $N_2(t)$. Задача существенно упростится, если принять, что изменения $N_1(t)$ и $N_2(t)$ малы и можно ими пренебречь. Это, очевидно, будет выполняться, когда скорость химической реакции незначительна или равна нулю, что, например, имеет место при равновесном составе газовой фазы. Нетрудно показать, что при постоянстве N_1 и N_2 кинетика адсорбции в рассматриваемом случае будет по-прежнему описываться уравнениями (12) и (13), в которых сохраняются значения коэффициентов A и B , а C и D становятся постоянными и равными

$$\begin{aligned} C &= \gamma_2 N_2 \alpha_2 p_2 + (\alpha_2 p_2 + \beta_2 + \gamma_2) \alpha_1 p_1 N_1, \\ D &= \gamma_1 N_1 \alpha_1 p_1 + (\alpha_1 p_1 + \beta_1 + \gamma_1) \alpha_2 p_2 N_2. \end{aligned} \quad (16)$$

С учетом постоянства коэффициентов A , B , C и D в рассматриваемом случае уравнения (12) и (13) становятся аналогичными полученным в [3] для описания адсорбции химически реагирующих газов на однофазной поверхности, не меняющей своего состава в ходе взаимодействия. Отличие же этих схем отражается в разных значениях постоянных коэффициентов, входящих в соответствующие дифференциальные уравнения, которые, как известно [4], имеют три типа решений в зависимости от соотношения между величинами A и B . Так, если $4B = A^2$, то

$$\begin{aligned} \theta_1 N &= \\ &= \frac{4C}{A^2} \left\{ 1 + \left[\left(\frac{\alpha_1 p_1 A^2}{4C} - \frac{A}{2} \right) t - 1 \right] \exp \left(-\frac{At}{2} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\theta_2 N =$$

$$= \frac{4D}{A^2} \left\{ 1 + \left[\left(\frac{\alpha_2 p_2 A^2}{4D} - \frac{A}{2} \right) t - 1 \right] \exp \left(-\frac{At}{2} \right) \right\}. \quad (18)$$

При $4B > A^2$ кинетика заполнения будет описываться выражениями

$$\begin{aligned} \theta_1 N &= \\ &= \frac{C}{B} \left\{ 1 - \left(\frac{4\alpha_1^2 p_1^2 B^2 - \alpha_1 p_1 ABC + A^2 C^2}{(4B - A^2) C^2} \right)^{1/2} \times \right. \\ &\times \sin \left[\frac{(4B - A^2)^{1/2}}{2} t + \psi_1 \right] \exp \left(-\frac{At}{2} \right) \Big\}, \end{aligned} \quad (19)$$

$$\theta_2 N =$$

$$\begin{aligned} &= \frac{D}{B} \left\{ 1 - \left(\frac{4\alpha_2^2 p_2^2 B^2 - \alpha_2 p_2 ABD + A^2 D^2}{(4B - A^2) D^2} \right)^{1/2} \times \right. \\ &\times \sin \left[\frac{(4B - A^2)^{1/2}}{2} t + \psi_2 \right] \exp \left(-\frac{At}{2} \right) \Big\}, \end{aligned} \quad (20)$$

содержащими колебательный компонент, затухающий во времени.

В последнем из возможных случаев, когда $4B < A^2$, будем иметь

$$\begin{aligned} \theta_1 N &= \frac{C}{B} \left\{ 1 + \left[\frac{BC_1}{C} \exp \left[\frac{(A^2 - 4B)^{1/2}}{2} t \right] - \right. \right. \\ &- \left. \left(\frac{BC_1}{C} - 1 \right) \exp \frac{(A^2 - 4B)^{1/2}}{2} t \right] \exp \left(-\frac{At}{2} \right) \Big\}, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \theta_2 N &= \frac{D}{B} \left\{ 1 + \left[\frac{BC_2}{C} \exp \left[\frac{(A^2 - 4B)^{1/2}}{2} t \right] - \right. \right. \\ &- \left. \left(\frac{BC_2}{C} - 1 \right) \exp \frac{(A^2 - 4B)^{1/2}}{2} t \right] \exp \left(-\frac{At}{2} \right) \Big\}. \end{aligned} \quad (22)$$

Не вдаваясь в детальный анализ полученных выражений, отметим только, что при определенных значениях входящих в них постоянных коэффициентов они описывают как известную кинетику адсорбции по Ленгмюру, так и предсказывают возможность сверхравновесного заполнения поверхности в определенные моменты времени (рис. 1 - 3). Во всех трех случаях при $t \rightarrow \infty$ полу-

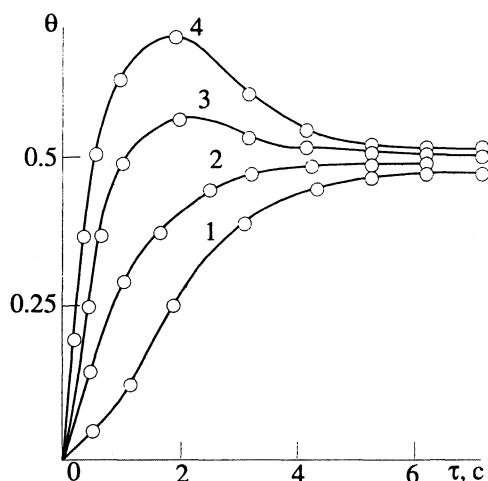


Рис. 1. Графическое представление уравнения (17) при $A = 2$; $4C/A^2 = 0.5$; $\alpha_1 p_1 A^2/4C - A/2 = -1$ (1), 0 (2), 1 (3) и 2 (4).

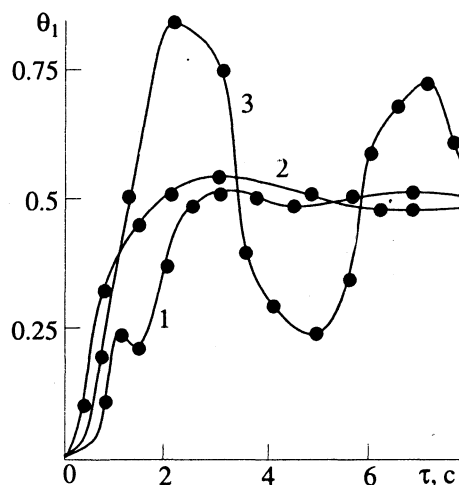


Рис. 2. Графическое представление уравнения (19) при $C/B = 0.5$; $A = 2$ (1, 2) и 0.1 (3); $\psi_1 = 0.73$ (1); 1.32 (2) и 1.4 (3).

чаются одинаковые стационарные значения $\theta_1 N$ и $\theta_2 N$:

$$\theta_1 N = C/B = [(\beta_2 + \gamma_2) N_1 \alpha_1 p_1 + \gamma_2 N_2 \alpha_2 p_2 + N_1 \alpha_1 p_1 \alpha_2 p_2] / [\beta_1 \beta_2 + \beta_1 \gamma_2 + \beta_2 \gamma_1 + (\beta_2 + \gamma_2) \alpha_1 p_1 + (\beta_1 + \gamma_1) \times \alpha_2 p_2 + \alpha_1 p_1 \alpha_2 p_2], \quad (23)$$

$$\theta_2 N = D/B = [(\beta_1 + \gamma_1) N_2 \alpha_2 p_2 + \gamma_1 N_1 \alpha_1 p_1 + N_2 \alpha_1 p_1 \alpha_2 p_2] / [\beta_1 \beta_2 + \beta_1 \gamma_2 + \beta_2 \gamma_1 + (\beta_2 + \gamma_2) \alpha_1 p_1 + (\beta_1 + \gamma_1) \times \alpha_2 p_2 + \alpha_1 p_1 \alpha_2 p_2]. \quad (24)$$

Интересно отметить, что выражения (23) и (24) при отсутствии химического процесса на поверхности и наличии в газовой фазе как CO , так и CO_2 , т.е. если $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$, а $p_1 \neq 0$ и $p_2 \neq 0$, преобразуются к виду

$$\theta_1 N = N_1 \alpha_1 p_1 / (\beta_1 + \alpha_1 p_1), \quad (25)$$

$$\theta_2 N = N_2 \alpha_2 p_2 / (\beta_2 + \alpha_2 p_2) \quad (26)$$

известной изотермы Ленгмюра, что, наверное, может рассматриваться как подтверждение корректности выкладок, проделанных при получении (23), (24). Усложнение этих выражений по сравнению с (25), (26) обусловлено, по-видимому, наличием дополнительных механизмов в рассматриваемой схеме процесса, влияющих на степень заполнения поверхности данным компонентом газовой фазы. Так, например, рост $\theta_1 N$ возможен вследствие не только адсорбции молекул CO (первое слагаемое в числителе (23)), но и хи-

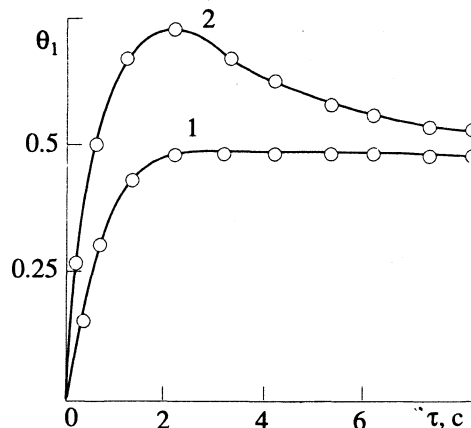


Рис. 3. Графическое представление уравнения (21) при $C/B = 0.5$; $A = 2$; $BC_1/C = 1$; $B = 0.001$ (1) и 0.5 (2).

мического преобразования адсорбированных на поверхности молекул CO_2 в CO (второе слагаемое в числителе (23)), а также изменения при этом количества активных центров данного типа (третье слагаемое в числителе (23)).

Анализ зависимостей $\theta_1 N$ и $\theta_2 N$ от парциальных давлений газовых компонентов осложнен тем, что каждая из этих величин есть функция двух зависимых переменных. Обойти указанную сложность можно, если вспомнить, что при получении (23), (24) сделано допущение о практическом постоянстве состава твердой поверхности. Это, очевидно, будет, безусловно, выполняться при равновесном составе газовой фазы, т.е. если

$$p_2/p_1 = K, \quad (27)$$

где K — константа равновесия химической реакции.

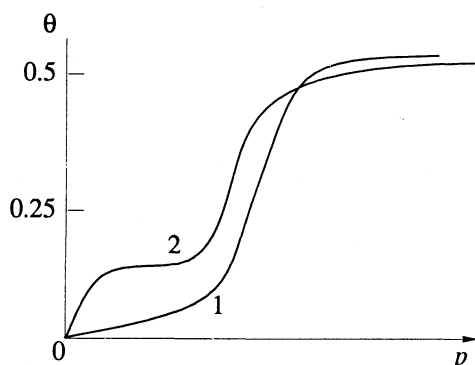


Рис. 4. Изотермы сорбции, представляемые уравнением (28): 1 — $\alpha_1\alpha_2N_2K \gg \gamma_1\alpha_1N_1 + (\beta_1 + \gamma_1)\alpha_2N_2K$, $\alpha_1\alpha_2K \gg (\beta_2 + \gamma_2)\alpha_1 + (\beta_1 + \gamma_1)\alpha_2K$; 2 — обратное соотношение этих коэффициентов.

С учетом (27) в (23), (24) можно избавиться от одной из переменных, например от p_2 . Тогда получим

$$\theta_1 N = \{ [(\beta_2 + \gamma_2)\alpha_1 N_1 + \gamma_2 \alpha_2 K N_2] p_1 + \alpha_1 \alpha_2 K N_1 p_1^2 \} / \{ \beta_1 \beta_2 + \beta_1 \gamma_2 + \beta_2 \gamma_1 + [(\beta_2 + \gamma_2)\alpha_1 + (\beta_1 + \gamma_1)\alpha_2 K] p_1 + \alpha_1 \alpha_2 K p_1^2 \}, \quad (28)$$

$$\theta_2 N = \{ [\gamma_1 \alpha_1 N_1 + (\beta_1 + \gamma_1)\alpha_2 N_2 K] p_1 + \alpha_1 \alpha_2 K N_2 p_1^2 \} / \{ \beta_1 \beta_2 + \beta_1 \gamma_2 + \beta_2 \gamma_1 + [(\beta_2 + \gamma_2)\alpha_1 + (\beta_1 + \gamma_1)\alpha_2 K] p_1 + \alpha_1 \alpha_2 K p_1^2 \}. \quad (29)$$

Нетрудно показать, что при определенной подборке постоянных коэффициентов, входящих в (28), (29), данные зависимости будут графически представляться изотермами с одним или двумя участками насыщения (рис. 4). Первый случай должен наблюдаться, если коэффициент при p меньше или несущественно превосходит значения коэффициентов при слагаемых, содержащих p^2 . Если же эти соотношения имеют обратный характер, т.е. когда

$$\gamma_1 \alpha_1 N_1 + (\beta_1 + \gamma_1) \alpha_2 N_2 K \gg \alpha_1 \alpha_2 N_2 K, \quad (30)$$

$$(\beta_2 + \gamma_2) \alpha_1 + (\beta_1 + \gamma_1) \alpha_2 K \gg \alpha_1 \alpha_2 K,$$

то будут действительны зависимости второго типа (рис. 1, кривая 2).

Следует отметить, что оба участка независимости θN от давления могут иметь место только по достижении степени заполнения вполне определенных значений. Так, второе плато на изотерме соответствует

$$\theta_1 N = N_1, \quad \theta_2 N = N_2, \quad (31)$$

что, очевидно, свидетельствует о полном заполнении всех активных центров на поверхности. Первому же участку насыщения, как это нетрудно показать, отвечают величины θN , определяемые следующими равенствами:

$$\theta_1 N = \frac{(\beta_2 + \gamma_2) \alpha_1 N_1 + \gamma_2 \alpha_2 K N_2}{(\beta_2 + \gamma_2) \alpha_1 + (\beta_1 + \gamma_1) \alpha_2 K}, \quad (32)$$

$$\theta_2 N = \frac{\gamma_1 \alpha_1 N_1 + (\beta_1 + \gamma_1) \alpha_2 K N_2}{(\beta_2 + \gamma_2) \alpha_1 + (\beta_1 + \gamma_1) \alpha_2 K},$$

которые, естественно, могут быть использованы в системе уравнений, определяющих константы скорости элементарных стадий суммарной реакции.

В заключение хотелось бы отметить, что изотермы, приведенные на рис. 4, описаны в литературе и известны под названием изотерм четвертого и пятого типов в классификации С. Брунауэра [5]. Объяснение особенностей этих кривых дано автором [5] на основе предположения о капиллярной конденсации адсорбируемого газа. Очевидно, что предложенная выше схема процесса адсорбции на двухфазной твердой поверхности может рассматриваться как альтернатива этим взглядам.

Таким образом, получены дифференциальные уравнения кинетики адсорбции на двухфазной поверхности химически реагирующей с ней газовой смеси, а также установлено влияние особенностей рассматриваемой системы на параметры изотерм равновесной сорбции каждого газового компонента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джейкок М., Парфит Д. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. С. 269.
2. Захаров А.Г. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 12. С. 3287.
3. Захаров А.Г. // Там же. 1989. Т. 63. № 2. С. 448.
4. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1965. С. 703.
5. Флад Э. Межфазовая граница газ-твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 433.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.128

АДСОРБЦИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛАТИНЫ НА ВОЛОКНЕ ВИОН

© 1993 г. Л. Е. Горленко, Г. И. Емельянова, М. П. Зверев, Т. С. Лазарева, Б. Н. Тарасевич

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

Поступила в редакцию 30.06.92 г.

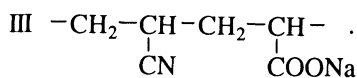
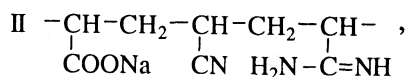
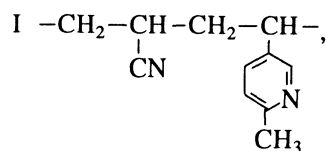
Изучена адсорбция хлоридных и аммиачных комплексов платины на синтетических волокнах ВИОН в широком интервале концентраций платины. Показано, что адсорбция комплексных ионов платины на анионитных волокнах подчиняется уравнению Ленгмюра; изотерма адсорбции на катионитном волокне имеет S-образный вид. Установлено, что адсорбция из растворов аммиака для всех изученных волокон (АН-1, АН-3 и КН-1) значительно превышает величину адсорбции из кислых растворов. Определены предельные величины сорбции. Изучена каталитическая активность платины на волокнах ВИОН в процессах разложения озона и перекиси водорода. Обнаружено, что активность платины на ВИОНе на порядок превышает активность платины на носителях неорганической природы. Методом ИК-спектроскопии показано, что координация на волокне АН-1 происходит по атому азота замещенного пиридинового кольца; координации по нитрильной группе не происходит ни на одном из изученных волокон.

Синтетические волокнистые иониты, в отличие от природных, содержат на своей поверхности не только функциональные группы, способные ионизироваться в полярных растворителях, но и группы, обладающие электронодонорными свойствами. Благодаря этой особенности при контакте таких ионитов с ионами металлов, имеющими свободные или частично заполненные s-орбитали, например ионами переходных металлов, происходит не только обмен ионов, но и сорбция ионов металла с образованием прочной донорно-акцепторной связи (координационное взаимодействие) [1 - 4]. В последние годы интерес к комплексообразующим ионитам как перспективным носителям активной фазы в катализе значительно возрос [5 - 8]. Связано это с тем, что, благодаря возможности при синтезе волокон варьировать природу и концентрацию функциональных групп на поверхности, изменять количество и состав их во время преадсорбционной обработки, становится реальным в процессе приготовления катализатора осуществлять регулирование состава и структуры активного центра, определяющего его каталитическую активность.

В данной работе проведено исследование свойств трех типов волокнистых ионообменных материалов: АН-1, АН-3 и КН-1 как адсорбентов и носителей активной фазы ионов платины в виде $[PtCl_6]^{2-}$ и $[(NH_3)_4Pt]^{2+}$. Изучена их каталитическая активность в реакциях разложения озона и перекиси водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителей платины изучали волокна, характеристики которых представлены в табл. 1, где s – удельная поверхность носителя, измеренная методом тепловой десорбции азота, СОЕ – статическая обменная емкость. Структурные формулы мономеров следующие:



Адсорбцию платины на волокне проводили из растворов платинохлористоводородной кислоты и аммиаката платины различных концентраций. Для этого к определенной навеске волокна (обычно 0.1 г) приливали известный объем раствора кислоты или аммиаката платины. Аммиакат платины $[(NH_3)_4Pt]Cl_2$ готовили из раствора платинохлористоводородной кислоты, добавляя к заданному количеству кислоты известной концентрации при 70°C небольшими порциями концентрированный раствор аммиака до тех пор, пока раствор не обесцвечивался. Адсорбцию проводили при комнатной температуре в течение суток, после чего раствор

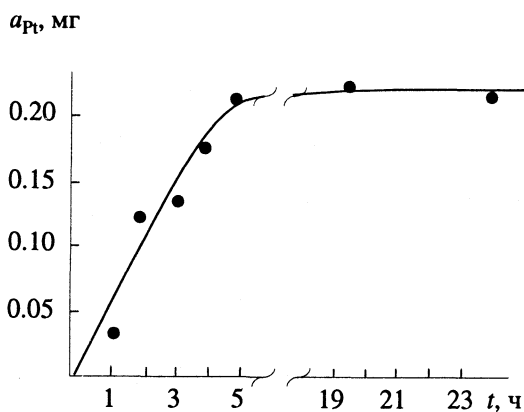


Рис. 1. Кинетическая кривая адсорбции платинохлористоводородной кислоты ($c = 7.5 \times 10^{-3}$ мг Pt/мл) на волокне АН-1. Масса образца 0.2 г.

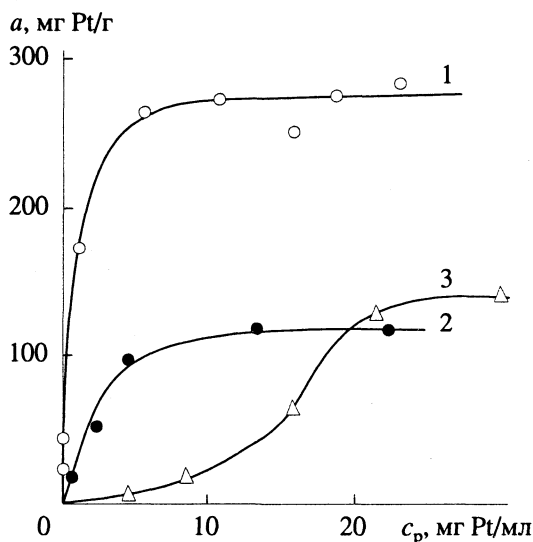


Рис. 2. Кривые сорбции платинохлористоводородной кислоты при 20°C на волокнах АН-1 (кривая 1), АН-3 (кривая 2) и КН-1 (кривая 3).

отфильтровывали, волокно промывали дистиллированной водой, сушили в сушильном шкафу при 100°C в течение 4 - 5 ч. Фильтрат и промывные воды анализировали на остаточную платину по образованию окрашенного комплекса Pt(IV) со Sn(II) [9]. Величину адсорбции определяли по разности исходной и равновесной концентраций и рассчитывали по формуле

$$a, \text{ мг/г} = (c_0 - c_p)V/m,$$

где c_0 – исходная концентрация платины, мг/мл; c_p – равновесная концентрация платины, мг/мл; V – объем раствора, мл; m – навеска адсорбента, г.

Для приготовления платиновых катализаторов на ионообменных волокнах платинохлористоводородную кислоту, адсорбированную на волокнах, восстанавливали при комнатной тем-

пературе боргидридом натрия [10]. Восстановленный катализатор отфильтровывали, промывали и высушивали при 100°C.

Активность катализаторов оценивали в реакциях разложения перекиси водорода и разложения озона. Разложение перекиси водорода (0.2 н. раствор) изучали газометрическим методом в термостатированном стеклянном реакторе в интервале температур 20 - 45°C.

Озон синтезировали в стеклянном лабораторном озонаторе из кислорода марки "ос. ч.". Концентрацию озона изменяли от 1 до 5 об. %, скорость потока озono-кислородной смеси варьировали от 5 до 50 л/ч. Кинетические исследования проводили при 18 - 80°C в проточной установке. За ходом реакции следили по изменению оптической плотности озono-кислородной смеси на выходе из реактора, которую регистрировали спектрофотометрически на приборе СФ-4А.

Исследование ИК-спектров ионообменных материалов проводили на спектрофотометре UR-20. Волокна измельчали на вибромельнице, пробы готовили в виде таблеток с бромистым калием диаметром 3 мм. Инфракрасные спектры регистрировали с использованием микроосветителя в областях работы призм из KBr, NaCl и LiF [11, 12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведена кинетическая кривая адсорбции платинохлористоводородной кислоты из раствора с концентрацией 7.5×10^{-3} мг Pt/мл на волокне АН-1. Как видно из рисунка, 80 - 90% платины адсорбируется в течение первых 5 ч. Величина адсорбции, близкая к равновесной, достигается в течение суток. Изученный диапазон концентраций платинохлористоводородной кислоты достаточно широк и составил от 0.0075 до 40 мг Pt/мл или от 3.8×10^{-5} до 2×10^{-1} моль/л. На основании полученных данных были построены изотермы адсорбции для хемосорбционных волокон АН-1, АН-3 и КН-1, представленные на рис. 2. Изотермы адсорбции кислоты на анионитных волокнах подчиняются уравнению Ленгмюра. Более сильная адсорбция имеет место на волокне АН-1, несколько слабее на волокне АН-3. В случае адсорбции на КН-1 изотерма имеет S-образный вид. Величина предельной адсорбции, рассчитанная по экспериментальным данным, на волокне АН-1 составила 330 мг Pt/г или 1.5 ммоль $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{г}$, на волокне АН-3 – 140 мг Pt/г или 0.64 ммоль $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{г}$.

Результаты эксперимента по адсорбции из растворов аммиаката платины представлены в табл. 2, где также приведены данные по адсорбции из кислоты. В обоих случаях для адсорбции взяты растворы с одинаковой концентрацией платины в растворе (1.5 мг/мл). Заслуживает внимания высокая величина адсорбции платины из

раствора аммиака по сравнению с раствором платинохлористоводородной кислоты. Адсорбция достигает максимальной величины (99 - 100%) для адсорбентов, содержащих такие сильно полярные группы, как COONa (КН-1) и COONa , $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ (АН-3).

Активность исходных волокон АН-1, АН-3 и КН-1, а также волокон с нанесенной на них платинохлористоводородной кислотой и восстановленной платиной была изучена в реакциях разложения озона и перекиси водорода. Найдено, что изученные волокна ВИОН устойчивы по отношению к озону и перекиси водорода. Восстановленная платина проявила активность в процессе разложения перекиси водорода (см. табл. 3), превышающую активность катализаторов на носителях неорганической природы. Найденные значения энергии активации совпадают с приведенными в литературе для этого процесса [13]. Представляет интерес более высокая активность платины, нанесенной на волокно АН-1 (на порядок выше), чем на волокно АН-3, при одинаковом содержании платины.

Можно было предположить, что связано это с различной природой активных центров на различных типах волокон. Волокно АН-1 (анионитное волокно): при адсорбции кислоты возможно образование комплексов с координационно-связанной платиной. Волокно АН-3 (амфолит): наряду с координационной связью возможна ионная связь. Для ответа на этот вопрос было проведено ИК-спектроскопическое исследование волокон до и после адсорбции платины из растворов платинохлористоводородной кислоты, ИК-спектры исследованных образцов приведены на рис. 3 - 5. Всего изучено 8 образцов: исходные волокна, волокна с нанесенной на них платинохлористоводородной кислотой и два волокна с металлической платиной. Сравнительное рассмотрение спектров всех образцов показало, что положение полосы 2245 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями связи $\text{C}\equiv\text{N}$, не изменяется ни при обработке волокна кислотой, ни после восстановления кислоты боргидридом натрия. Это позволяет заключить, что по данным ИК-спектроскопии координация по нитрильной группе не происходит. Для всех видов волокон ввиду высокой гигроскопичности ионообменных материалов поглощение в области $2400 - 3600\text{ см}^{-1}$ (группы OH и NH) имеет высокую интенсивность и широкий размытый контур, в связи с чем заключения о координации по этим группам без дополнительных экспериментов сделать нельзя. Полоса 1735 см^{-1} (а также ряд других) относится, по-видимому, к таким компонентам рецептуры, как пластификатор, антиоксидант, ограничитель длины цепи и др.

На рис. 3 приведен ИК-спектр исходного образца АН-1 (кривая 1). Наблюдается поглощение, характерное для замещенного пиридинового

Таблица 1. Характеристики хемосорбционных волокон

Волокно	Мономер	СОЕ, мг-экв/г	s , м ² /г
АН-1	I	2.1 - 2.4	2.4
АН-3	II	осн. 1.4; кисл. 2.8	0.1
КН-1	III	5 - 7	0.1

Таблица 2. Данные по адсорбции платины из растворов платинохлористоводородной кислоты (А) и аммиака (В) при 20°C (в % адсорбции из раствора)

Волокно	А	В
КН-1	31.7	98.7
АН-1	97.2	74.3
АН-3	50.0	99.5

Таблица 3. Активность катализаторов в реакции разложения перекиси водорода

Катализатор	t , °C	K , мин ⁻¹	E , кДж/моль
1	25	0.70	40.1
	29	1.12	
	35	1.20	
2	25	1.20	50.1
	35	2.36	
3	24	0.32	43.0
	34	0.55	
	45	1.24	
4	31	0.11	31.3
	41	0.19	
5	31	0.01	—
	41	0.02	

Примечание. Состав катализаторов 1, 2 и 3 — соответственно 32, 21 и 7.2 масс. % Pt на волокне АН-1; катализаторов 4 и 5 — 14.2 и 4.8 масс. % Pt на волокне АН-3.

кольца: 1600 , 740 и 840 см^{-1} . При адсорбции платинохлористоводородной кислоты существенно изменяется спектр в области 1600 см^{-1} (появление полосы 1620 см^{-1}), а полосы 740 и 840 см^{-1} смещаются соответственно к 715 и 850 см^{-1} . Широкая полоса 2060 см^{-1} (на рис. 3 не показана) в спектре с адсорбированной платинохлористоводородной кислотой указывает на появление четырехкоординированного азота: $\text{N}^{\oplus}$. ИК-спектр волокна с нанесенной восстановленной платиной (кривая 3)

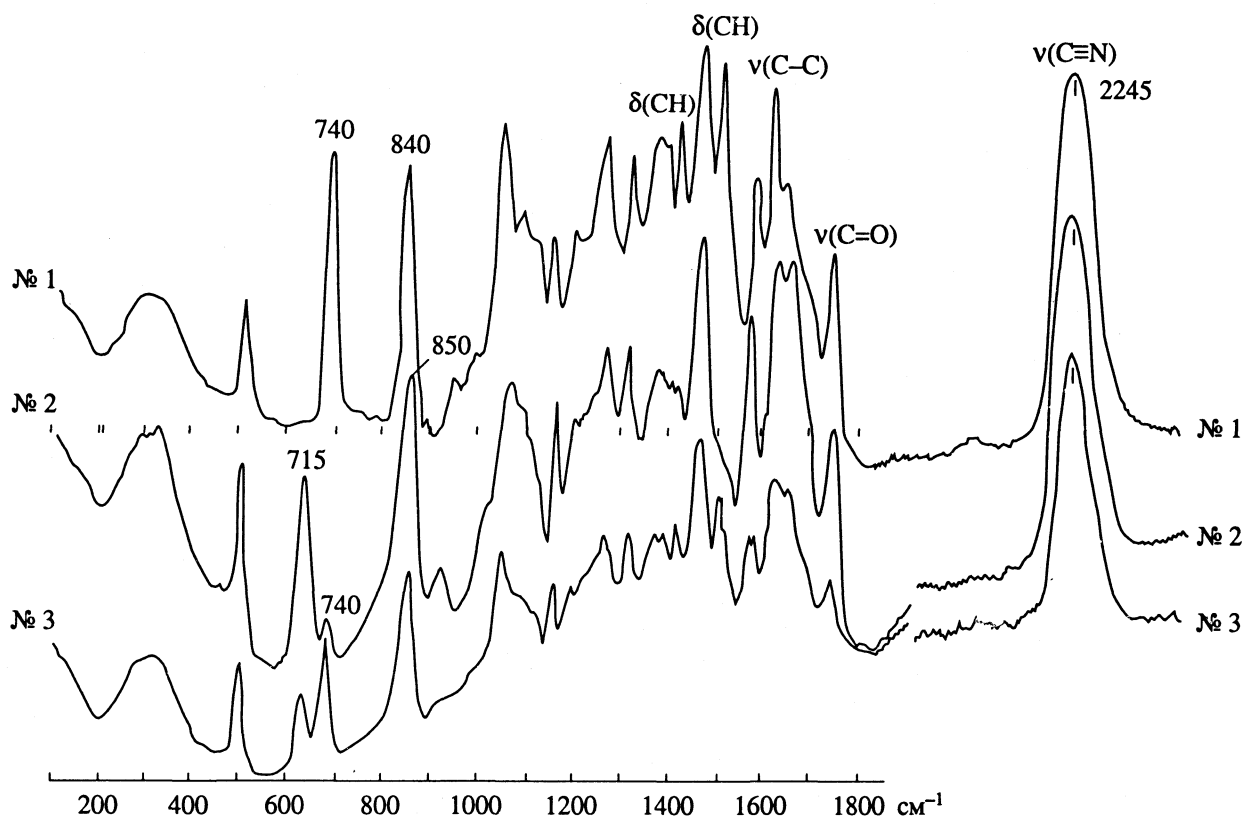


Рис. 3. ИК-спектры волокна АН-1: № 1 – исходное, № 2 – обработанное H_2PtCl_6 , № 3 – с восстановленной Pt.

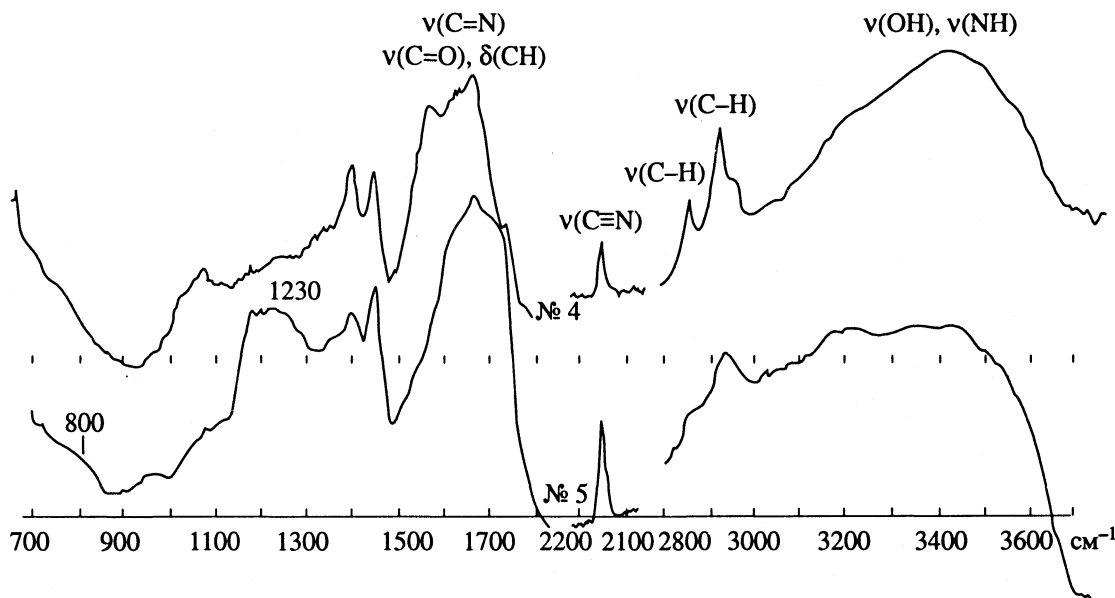


Рис. 4. ИК-спектры волокна АН-3: № 4 – исходное, № 5 – обработанное H_2PtCl_6 .

в общих чертах совпадает со спектром предыдущего образца, отличаясь лишь интенсивностями и контурами некоторых полос. Интерпретация ИК-спектра волокна АН-3 (рис. 4) затруднена из-за образования различных типов водородных связей, что приводит к смещению и уширению

соответствующих полос, в частности, в области $1600 - 1700 \text{ см}^{-1}$.

Не представляется возможным разрешить полосы карбонильного $C=O$ и иминного $C=N$ поглощения. Наличие сильных центров возможной ко-

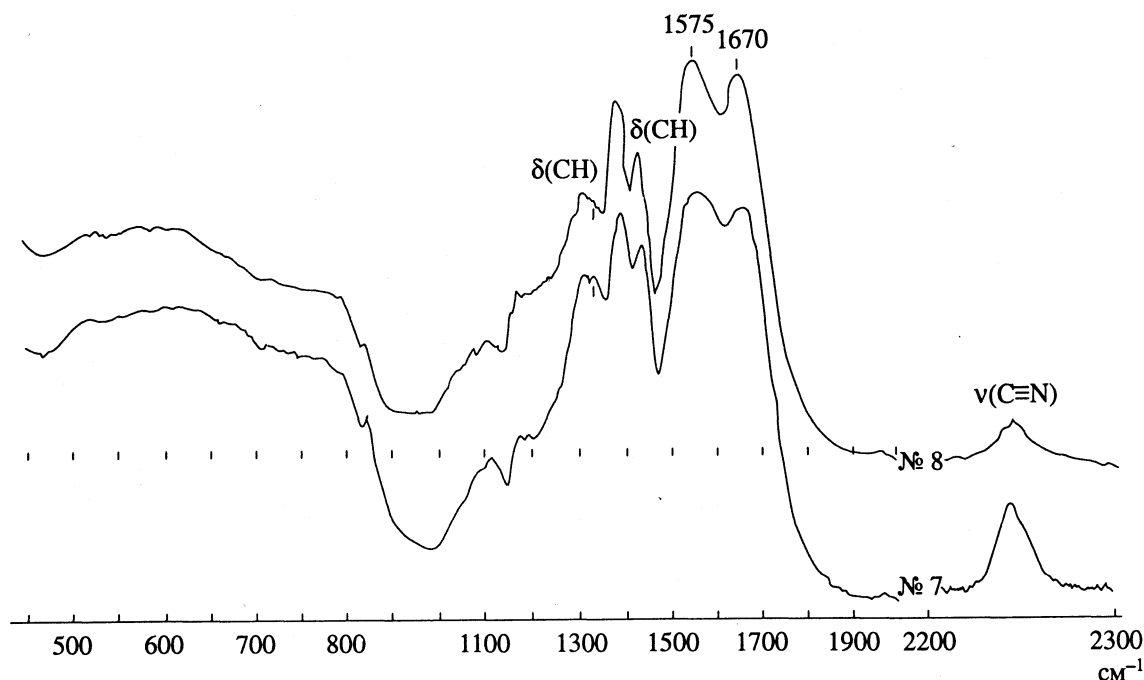


Рис. 5. ИК-спектры волокна КН-1: № 7 – исходное, № 8 – обработанное H_2PtCl_6 .

ординации COO^- , $-NH_2$, $=NH$ не позволяет сделать определенного вывода о координации, кроме одного: группа $C\equiv N$ в координацию с платинохлористоводородной кислотой, скорее всего, не вовлечена. Появление после адсорбции кислоты (кривая 5) широкой полосы в области 2000 см^{-1} может указывать на образование фрагмента $C = \overset{\oplus}{N}H_2$, а полосы 800 и 1230 см^{-1} – фрагмента $\overset{\oplus}{N}H_3$. Однако это заключение требует дополнительных экспериментальных подтверждений.

Инфракрасные спектры исходного образца КН-1 (рис. 5, кривая 7) и образца, содержащего 3 масс. % платины (кривая 8), практически идентичны, что указывает на нечувствительность ИК-спектроскопии к столь малому содержанию платины. Две полосы валентных колебаний карбоксильной $C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ группы $\nu^{03} = 1670$ и $\nu^3 = 1575$ остаются неизменными.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии подтверждено образование прочной координационной связи платины с атомом азота замещенного пиридинового кольца на волокне АН-1. Активность восстановленной платины значительно

выше на волокне АН-1 по сравнению с платиной на волокне АН-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. С. 336.
2. Копылова В.Д., Астанина А.Н. Ионитные комплексы в катализе. М.: Химия, 1987. С. 191.
3. Зверев М.П. Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981.
4. Вольф Л.А. Волокна с особыми свойствами. М.: Химия, 1980.
5. Беренцвейг В.В., Копылова В.Д., Фрумкина Е.Л. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 11. С. 2722.
6. Эфандиев А.А., Шик Л.Ф., Венилова Л.Ф. Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск, 1980. Ч. II. С. 141, 179.
7. Астанина А.Н., Фунг Ти Ши, Копылова В.Д. и др. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 7. С. 1818.
8. Полянский Н.Г. Катализ ионитами. М.: Химия, 1973.
9. Gilbert H., Avers S., Never G.R. // Anal. Chem. 1951. V. 23. P. 299.
10. Ackman R.L., Burgher // J. Lipid. Res. 1964. V. 5. P. 130.
11. Семушин А.М., Яковлев В.Я., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. Л.: Химия, 1980.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
13. Лебедев В.И. // Научные основы подбора катализаторов гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1966. С. 122.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.123.2:532.7

РАСЧЕТ ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА ИЗ ДИНАМИЧЕСКИХ ВЫХОДНЫХ КРИВЫХ ПУТЕМ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ

© 1993 г. Л. Р. Парбузина, А. В. Чанов, В. И. Горшков,
А. М. Денисов, О. Т. Гавлина

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

Поступила в редакцию 09.04.92 г.

На основании экспериментальных выходных кривых отмывания ионита от сверхэквивалентно сорбированного электролита путем решения обратной задачи динамики сорбции восстановлены изотермы сорбции NH_4NO_3 и KCl на катионите КУ-2 $\times$ 8.

При практических применениях ионитов обязательной стадией является отмывка слоя ионита от контактирующего с ним раствора электролита (например, после регенерации ионита). В этом процессе наряду с удалением раствора из межзернового пространства происходит десорбция электролита, находившегося в зернах (сверхэквивалентно сорбированного). Для математического описания таких процессов необходимо знание изотермы сорбции, т.е. нужна информация о равновесном распределении электролита между внешним раствором и ионитом во всем интервале концентраций от исходной концентрации равновесного раствора до нуля или некоторой остаточной концентрации. При прямом экспериментальном изучении равновесия сорбции электролита имеется трудность принципиального характера, связанная с невозможностью точного отделения зерен ионита от равновесного раствора. В то же

время небольшая часть неудаленного с поверхности зерен внешнего раствора может внести значительную ошибку в количество определяемого сорбированного электролита.

В данной работе предпринята попытка получения изотермы сорбции из динамической выходной кривой отмывки слоя ионита путем решения обратной задачи динамики сорбции.

Исследования проводили на катионите КУ-2 $\times$ 8 зернением 0.25 - 0.50 мм с удельной обменной емкостью ~ 2 мг-экв/мл. Использовали колонны с внутренним диаметром 15 и 35 мм, высота слоя ионита в которых составляла 520 и 215 мм соответственно. Опыты по десорбции KCl и NH_4NO_3 осуществляли следующим образом¹. Ионит КУ-2 $\times$ 8 приводили в колонне в равновесие с раствором изучаемой соли определенной концентрации. Уровень раствора опускали до уровня слоя ионита и в верхнюю часть колонны с заданной скоростью при помощи перистальтического насоса подавали дистиллированную воду. Выходящий из колонны раствор собирали порциями по 50 - 100 мл, в которых определяли содержание электролитов. Получаемые выходные кривые представлены на рис. 1, 2. Условия проведения опытов приведены в табл. 1 (c_0 – равновесная концентрация электролита, d – диаметр колонны, V – объем слоя, v – объемный расход раствора).

Для описания процесса десорбции электролитов из ионита нами использована одномерная неравновесная модель динамики сорбции с учетом

Таблица 1. Условия проведения опытов по отмывке ионита от раствора электролита

Опыт	c_0 , мг-экв/мл	d , мм	V , мл	v , мл/мин	m_0^* , мг-экв/мл
NH_4NO_3					
1	4.26	35	481	28.6	0.93
2	4.07	35	492	70.8	0.89
3	4.00	35	496	29.4	0.88
4	4.04	15	371	20.7	0.88
KCl					
5	4.12	35	456	29.9	0.82
6	4.00	35	466	22.6	0.78

* Равновесные концентрации сорбированного ионитом электролита определялись в [2], ошибка измерений оценивается авторами в 5 - 8%.

¹ Интерес именно к этой системе вызван разработкой ионообменного метода синтеза нитрата калия [1].

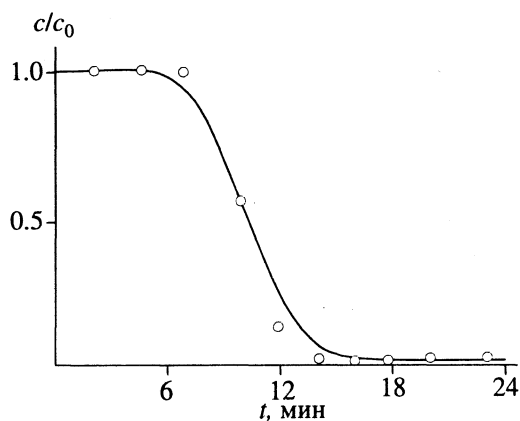


Рис. 1. Выходные кривые для опыта № 4 (десорбция раствора NH_4NO_3 с $c_0 = 4.04$ н.): эксперимент (точки) и расчет (линия).

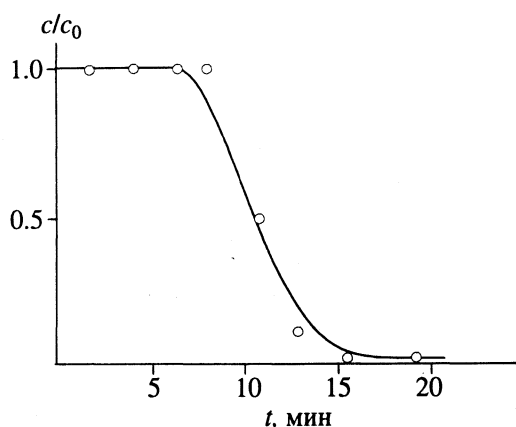


Рис. 2. Выходные кривые для опыта № 6 (десорбция раствора KCl с $c_0 = 4.00$ н.): эксперимент (точки) и расчет (линия).

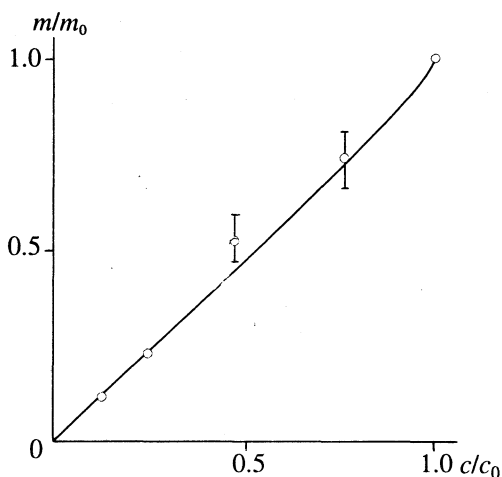


Рис. 3. Изотерма сорбции раствора NH_4NO_3 на катионите КУ-2 $\times 8$ ($c_0 = 4.26$ н., $m_0 = 0.93$ н.).

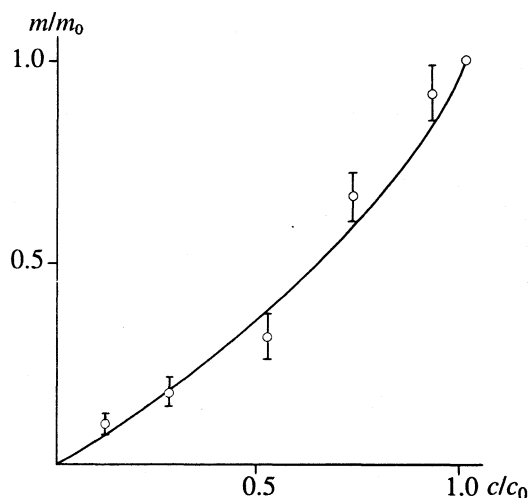


Рис. 4. Изотерма сорбции раствора KCl на катионите КУ-2 $\times 8$ ($c_0 = 4.12$ н., $m_0 = 0.82$ н.).

продольной дисперсии в подвижной фазе (растворе):

$$\begin{aligned} \chi \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial z} + (1 - \chi) \frac{\partial m}{\partial t} &= E_l \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \\ (1 - \chi) \frac{\partial m}{\partial t} &= \beta [c - g(m)], \\ c(0, t) &= \mu(t), \\ c(l, t) + \lambda \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=l} &= c_0, \\ c(z, 0) &= c_0, \\ m(z, 0) &= m_0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь c и m – объемные концентрации электролита в растворе и ионите; t – время; z – линейная координата вдоль колонны ($z = 0$ в верхней точке слоя); E_l – коэффициент продольной дисперсии в

фазе раствора; χ – доля объема колонны, занимаемая раствором; v – линейная скорость движения раствора; c_0 – объемная концентрация электролита в исходном равновесном с ионитом растворе; $m_0 = f(c_0)$ – равновесная с ней концентрация электролита в ионите; $g(m)$ – функция, обратная равновесной зависимости $f(c)$; $\mu(t)$ – концентрация электролита, подаваемого на вход колонны (в нашем случае $\mu(t) = \text{const} = 0$); β – внешнедиффузионный коэффициент межфазового переноса; l – высота слоя ионита; $\lambda = E_l/v$.

В рамках этой модели рассматривается следующая обратная задача. Пусть функция $\mu(t)$, коэффициенты χ , v , E_l и β известны, функция $q(t) = c(l, t)$ (“выходная кривая”) задана. Требуется восстановить равновесную зависимость $m = f(c)$. Математическая постановка таких обратных задач для различных моделей динамики сорбции исследована в работах [3, 4]. В них было показано, что в классе аналитических функций такие

Таблица 2. Коэффициенты системы уравнений (1) для экспериментальных данных ($E_l = 0.001 \text{ см}^2/\text{мин}$ для всех опытов)

Опыт	χ	$V_{\text{ист}}, \text{ см}/\text{мин}$	$\beta, \text{ мин}^{-1}$
1	0.440	6.77	0.60
2	0.420	16.36	1.00
3	0.400	6.71	0.84
4	0.430	24.46	0.39
5	0.420	6.10	0.30
6	0.400	5.22	0.65

задачи имеют единственное решение; также был предложен устойчивый алгоритм определения равновесной зависимости.

Прямая задача решалась по явной разностной схеме методом прогонки, который устойчив для нее. Для решения обратной задачи – поиска равновесной зависимости – вводилась параметризация функции равновесия в виде многочлена Бернштейна. Она позволяет искать изотермы сорбции в широком классе функций и удобна с вычислительной точки зрения.

Задача определения изотермы сорбции сводилась к задаче минимизации функционала невязки:

$$J(g) = \int [c_g(l, t) - c_s(t)]^2 dt, \quad (2)$$

где $c_s(t)$ – экспериментальная выходная кривая; $c_g(l, t)$ – решение задачи (1), соответствующее вектору параметров g . Задача минимизации решалась градиентным методом, градиент вычислялся приблизительно. Алгоритм решения прямой и обратной задач реализован на IBM PC-AT с сопроцессором. Время счета прямой задачи до 5 с, для обратной – до 5 мин.

На первом этапе расчетов, решая прямые задачи с использованием линейной равновесной зависимости и добиваясь совпадения времени проскока и наклона средней части сорбционного фронта в экспериментальной и расчетной выходной кривой, уточняем значения коэффициентов χ , β и E_l для каждого опыта. Значения этих коэффициентов для всех опытов приводятся в табл. 2. Следует отметить, что эти коэффициенты являются эффективными величинами, отражающими возможные отклонения модели от эксперимента (изменение набухаемости ионита, наличие неко-

торого объема раствора под фильтром, получение точек выходной кривой как средних концентраций по объему пробы для времени, соответствующему выходу середины пробы). Этим объясняется несовпадение значений χ с экспериментально определяемой долей свободного объема в плотном слое ионита (0.35 - 0.40). Наличие конечного объема раствора под фильтром проявляется и в сдвиге выходной кривой по времени. Далее, при найденных значениях χ , β и E_l решается задача минимизации функционала невязки (2).

На рис. 1 и 2 приведены выходные кривые для опытов 4 и 6 (экспериментальные и рассчитанные). Значения функционала невязки 0.0086 и 0.016 соответственно свидетельствуют о довольно точном описании экспериментальных данных. Восстановленные по результатам всех экспериментов изотермы сорбции NH_4NO_3 (опыты 1 - 4) и KCl (опыты 5 и 6) представлены на рис. 3 и 4. Сравнение с экспериментальными значениями показывает, что в случае вогнутой изотермы (сорбция KCl) совпадение несколько лучше, чем в случае изотермы, близкой к линейной (сорбция NH_4NO_3). Но в целом такой подход позволяет с достаточной степенью надежности восстанавливать равновесные зависимости по динамическим выходным кривым.

Статистическая оценка параметров используемой модели [5] показала, что параметр β определен с ошибкой $\pm 10 - 15\%$, а допустимый диапазон изменения концентраций для восстанавливаемой изотермы сорбции составил 1 - 2%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшков В.И., Гавлина О.Т., Новоселов А.И. и др. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1989. Вып. 20. С. 72 - 77.
2. Гавлина О.Т., Горшков В.И., Новоселов А.И. и др. Свойства ионита КУ-2 $\times$ 8 в концентрированных растворах. М., 1989. – Деп. в ВИНТИ 16.05.89, № 3209 - В89.
3. Денисов А.М., Туйкина С.Р. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. С. 100.
4. Денисов А.М., Чанов А.И. // Численные методы решения обратных задач математической физики. М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 21.
5. Химмельблау Г. Анализ процессов случайными методами. М.: Мир, 1977.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНЫХ ГИДРОКСИДОВ НИКЕЛЯ(II)–ЖЕЛЕЗА(III) МЕТОДОМ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 1993 г. А. А. Камнев, А. А. Смехнов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Поступила в редакцию 06.07.92 г.

Методом оже-электронной спектроскопии показано перераспределение компонентов бинарных гидроксидов никеля(II)–железа(III) (соотношение компонентов в объеме образцов 9 : 1 и 4 : 1 соответственно) в приповерхностных слоях с обогащением последних железом, что согласуется с данными мёсбауэровской спектроскопии и результатами исследований электрокаталитической активности указанных систем в реакции анодного выделения кислорода в щелочных растворах.

Системы соосажденных гидроксидов переходных металлов различного состава ввиду широкой варьированности свойств находят основное применение в качестве исходных продуктов для получения адсорбентов, катализаторов, а также электродных материалов, в том числе в электрокатализе [1 - 6]. Нетрудно заметить, что для всех указанных областей практического использования одной из наиболее важных характеристик является состояние поверхности твердой фазы.

В работах [4 - 6] показана высокая электрокаталитическая активность бинарной системы гидроксидов (БГ) никеля–железа по отношению к реакции анодного выделения кислорода в щелочных растворах, что является перспективным для электролизеров со щелочным электролитом [7, 8]. Анализ данных [4, 9 - 11] убедительно свидетельствует о том, что электрокаталитическая активность характерна именно для гидроксида железа, находящегося на поверхности гидроксидов никеля. На “поверхностный” характер электрокаталитического эффекта железа указывает также сравнение результатов исследований адсорбции гидроксокомплексов железа(III) из высокощелочных электролитов на гидроксидах никеля *in situ* методом спектроскопии ЯГР в режиме пропускания [12] и расчетов, выполненных на основе кинетической модели анодного выделения кислорода на оксидоникелевом электроде¹ в присутствии адсорбирующихся из электролита электрокаталитически активных частиц [13]. Ввиду этого, а также с учетом данных мёсбауэровских исследований БГ никеля(II)–железа(III) [14], позволяющих предположить наличие в образцах различных железосодержащих форм, мы исследовали состав поверхнос-

тных слоев БГ никеля(II)–железа(III) с помощью метода оже-электронной спектроскопии (ОЭС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы БГ никеля(II)–железа(III) синтезировали в условиях, идентичных описанным в работах [1, 2], соосаждением раствором едкого натра из смеси растворов сульфатных солей соответствующего состава (соотношения компонентов) с последующей отмывкой от сульфат-иона и щелочи и сушкой при 120°C.

Исследование полученных образцов методом ОЭС проводили на установке LAS-3000, включающей оже-спектрометр AES-2000 (фирма “Riber”, Франция). Для получения профилей распределения элементов по глубине применяли травление поверхности образцов пучком ионов аргона (Ar⁺). Энергия первичного электронного пучка составляла 3000 эВ, ток 0.5 мкА. Энергия ионного пучка, использовавшегося для послойного анализа, составляла 3000 эВ, ток 50 мкА.

В оже-спектрах вторичных электронов изученных образцов зарегистрированы линии, соответствующие следующим оже-переходам: Ni LMM (848 эВ), Fe LMM (703 эВ), O KLL (510 эВ), C KLL (281 эВ). Послойный анализ осуществляли при чередовании циклов травления и записи оже-спектров. Расчет содержания компонентов проводили с использованием коэффициентов элементной чувствительности, приведенных в [15]. Крепление образцов на держателе осуществляли после запрессовки в пластинку из индия. Стартовое давление остаточных газов в камере анализа составляло 5×10^{-9} Па.

¹ В данном случае речь идет о гидроксидсодержащих фазах переменного состава, несмотря на использование устоявшегося в русскоязычной литературе термина “оксидоникелевый электрод” (ОНЭ).

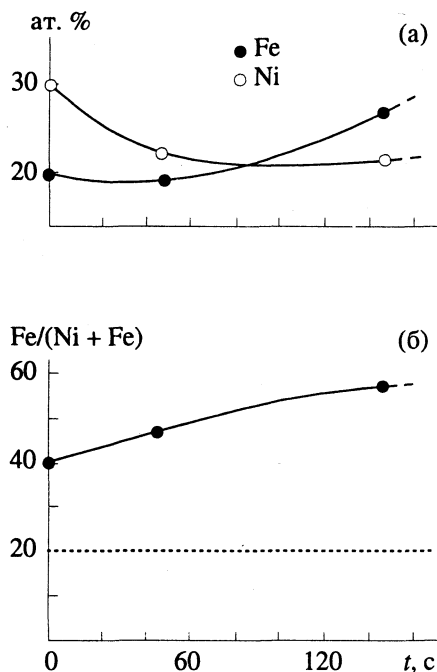


Рис. 1. Профили распределения абсолютных концентраций компонентов бинарного гидроксида никеля(II)–железа(III) (4 : 1) по глубине зерна (а) и изменение относительного содержания железа (б) в зависимости от времени травления поверхности (пунктиром показано относительное содержание железа в среднем в объеме образца).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С учетом глубины выхода (возбуждения) оже-электронов глубина исследуемой исходной поверхности образцов составляет 10 - 20 Å, т.е. несколько атомных слоев. При послойном анализе с использованием травления поверхности образца ионным пучком для получения достоверных данных в общем случае следует учитывать возможные эффекты преимущественного распыления элементов, так как существенные различия в коэффициентах распыления могут приводить к изменению состава образующейся в процессе травления поверхности. Коэффициент распыления $S(E)$, который в области наиболее часто используемых значений энергии падающих ионов $E = 1 - 10$ кэВ слабо зависит от E [16], может быть представлен в виде

$$S(E) = \beta/U_0,$$

где U_0 – энергия связи атомов мишени на поверхности, принимаемая обычно равной энергии сублимации вещества [16]; β – достаточно гладкая возрастающая функция атомного номера z атома мишени. Следует, очевидно, полагать, что однородная по фазовому составу (см. ниже) поликристаллическая структура бинарного гидроксида характеризуется близкими значениями U_0 для катионов железа(III) и никеля(II) (изменения фактора β для пучка ионов инертных газов при $z > 20$

относительно невелики [16, 17], и различие β для железа ($z = 26$) и никеля ($z = 28$) несущественно). На это указывают и весьма близкие величины экспериментально определенных коэффициентов распыления для различных чистых материалов мишени, содержащих железо и никель [16]. Таким образом, приведенные в настоящем сообщении результаты послойного анализа можно считать достоверными.

В табл. 1 приведен количественный состав приповерхностных слоев БГ никеля(II)–железа(III) с мольным соотношением компонентов 9 : 1 (т.е. 10 ат. % Fe; образец БГ-10) и 4 : 1 (20 ат. % Fe; образец БГ-20)², определенный после травления поверхности обоих образцов в течение 2 мин. В первую очередь, обращает на себя внимание существенно увеличенное содержание железа в приповерхностных слоях БГ обоих составов по сравнению с соответствующими брутто-составами.

На рис. 1а приведены профили распределения концентраций никеля и железа по глубине зерна для приповерхностных слоев образца БГ-20. Если для исходной поверхности зерна БГ-20 абсолютное содержание никеля и железа составляет соответственно 30 и 20 ат. % (отношение $Fe/(Ni + Fe) = 40$ ат. %), то при переходе на несколько атомных слоев в глубь зерна наблюдается даже некоторый рост содержания железа (рис. 1б).

Как следует из рис. 1а и табл. 1, суммарные абсолютные концентрации катионов металлов (железо + никель) как на исходной поверхности, так и после циклов распыления близки и составляют ~50 ат. %, что, очевидно, свидетельствует о достаточно равномерном стравливании поверхности образцов.

Следует отметить, что результаты исследований [1, 2] структуры идентичных образцов (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ) показали, что они характеризуются гомогенным фазовым составом (структура типа $\alpha-Ni(OH)_2$ [10, 18] с решеткой типа брусита с увеличенными расстояниями между слоями), сохраняющимся в достаточно широком интервале соотношений компонентов $Fe/(Ni + Fe)$ (от 10 до по крайней мере 40 ат. %); иная структура была зафиксирована [1] при ≥ 60 ат. % Fe.

Таким образом, с учетом гомогенности структуры изученных БГ установленное перераспределение компонентов (обогащение поверхностного слоя железом) следует считать характерным лишь для узкой приповерхностной области (несколько десятков ангстрем) с последующим приближением соотношения компонентов к среднему по объему образцов. Интересно отметить, что авторами работ [1, 2, 19] на основании исследова-

² Наличие углерода, регистрируемого на оже-спектрах, в приповерхностных слоях БГ может быть связано с включением следов карбонатов, присутствующих в щелочи, при осаждении образцов.

Таблица 1. Состав (ат. %) приповерхностных слоев бинарных гидроксидов никеля(II)–железа(III) по данным метода оже-электронной спектроскопии

Образец	Ni	Fe	O	C	Fe/(Ni + Fe)
БГ-10	30	15	35	20	33(10)
БГ-20	21	23	48	8	52(20)

Примечание. Время травления поверхности 2 мин; анализ содержания компонентов проводился с использованием коэффициентов элементной чувствительности, приведенных в монографии [15]; значения в скобках – в среднем для объема образца.

ния вторичной структуры БГ, их адсорбционных свойств и сравнения с соответствующими характеристиками индивидуальных гидроксидов предполагалось, что малые добавки (до 3 ат. %) второго компонента могут концентрироваться на поверхности кристаллитов БГ, определяя ее свойства. Следует, очевидно, полагать, что различия в кинетике гидrolитического осадкообразования железа(III) и никеля(II) приводят к перераспределению компонентов в поверхностных слоях образующихся при соосаждении кристаллитов БГ с обогащением их железом.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют предложить объяснение отмечавшегося ранее [14] заметного асимметричного уширения резонансных полос квадрупольного дублета в мёссбауэровском спектре БГ никеля(II)–железа(III) (4 : 1), заключающегося в наличии в спектре ЯГР суперпозиции по крайней мере двух дублетов, один из которых характеризуется увеличенным квадрупольным расщеплением вследствие влияния поверхности (снижение симметрии электрического поля на ядрах ^{57}Fe , обусловленное неоднородным окружением в поверхностных слоях) [20 – 22]. Более детальное обсуждение этого вопроса будет дано в последующем сообщении [23].

В заключение следует отметить, что полученные в настоящей работе данные о поверхностном перераспределении компонентов БГ никеля(II)–железа(III), а именно – об обогащении приповерхностных слоев железом, объясняют высокую электрокаталитическую активность БГ никеля–железа в реакции анодного выделения кислорода в свете установленного [11 – 13, 24] “поверхностного” действия электрокаталитически активных гидроксосоединений железа, проявляющегося для системы гидроксидов никеля–железа в анодном процессе в щелочных электролитах.

Авторы выражают признательность А.О. Дмитриенко (кафедра неорганической химии Саратовского университета им. Н.Г. Чернышевского) за внимание к работе и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Верецагина Л.А., Пайкина Л.А., Раховская С.М. и др. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 10. С. 2466.
2. Верецагина Л.А., Тугушев П.Э., Раховская С.М., Ильина Л.А. // Там же. 1986. Т. 31. № 8. С. 2028.
3. Bendert R.M., Corrigan D.A. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. No. 5. P. 1369.
4. Mlynarek G., Paszkiewicz M., Radniecka A. // J. Appl. Electrochem. 1984. V. 14. No. 2. P. 145.
5. Cordoba S.I., Carbonio R.E., Lopez Teijelo M., Macagno V.A. // Electrochim. Acta. 1986. V. 31. No. 10. P. 1321.
6. Corrigan D.A., Bendert R.M. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. No. 3. P. 723.
7. Cordoba S.I., Carbonio R.E., Lopez Teijelo M., Macagno V.A. // Electrochim. Acta. 1987. V. 32. No. 5. P. 749.
8. Corrigan D.A. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. No. 2. P. 377.
9. Шибаева Н.Ю., Новаковский А.М., Яшков М.П. // Химические источники тока. Л.: Энергоатомиздат, 1983. С. 31 – 36.
10. Раховская С.М., Пайкина Л.А., Ежов Б.Б. и др. // Исследования в области прикладной электрохимии. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1984. С. 23 – 33.
11. Ежов Б.Б., Маландин О.Г., Васев А.В. и др. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 4. С. 565.
12. Kamnev A.A., Ezhov B.B., Rusanov V., Angelov V. // Electrochim. Acta. 1992. V. 37. No. 3. P. 469.
13. Kamnev A.A., Ezhov B.B. // Ibid. 1992. V. 37. No. 4. P. 607.
14. Kamnev A.A., Ezhov B.B., Kopelev N.S. et al. // Ibid. 1991. V. 36. No. 8. P. 1253.
15. Davis L.E., MacDonald L.C., Palmberg P.W. et al. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Eden Prairie, Minnesota: Physical Electronics Industries, Inc., 1976. 220 p.
16. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. С. 314 – 332.
17. Andersen H.H. // Appl. Phys. 1979. V. 18. No. 2. P. 131.
18. Bode H. // Electrochim. Acta. 1966. V. 11. No. 8. P. 1079.
19. Верецагина Л.А., Егорова С.А., Тугушев П.Э. и др. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 1. С. 135.
20. Goldanskii V.I., Suzdalev I.P. // Proc. Conf. on the Application of the Mössbauer Effect, Tihany, Hungary, June 1969 / Ed. by I. Dezsi. Budapest: Akad. Kiado, 1971. P. 269 – 305.
21. Суздаlev И.П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1979. С. 55.
22. Kamnev A.A., Ezhov B.B., Rusanov V., Angelov V. // Surf. Interface Anal. 1992. V. 19. P. 577.
23. Kamnev A.A., Angelov V., Smekhnov A.A. // Ibid. (in press).
24. Камнев А.А., Ежов Б.Б., Маландин О.Г. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 8. С. 1118.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.24

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ ВОЛОКОН ПО ДАННЫМ АДСОРБЦИОННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

© 1993 г. В. В. Кутаров, Б. М. Кац

*Научно-исследовательский институт физики
при Одесском государственном университете им. И.И. Мечникова*

Поступила в редакцию 07.08.92 г.

Рассмотрено применение известных уравнений полимолекулярной адсорбции на фракталах для описания адсорбции паров воды ионообменными волокнами. Показана предпочтительность применения трехпараметрического уравнения, позволяющего определить поверхностную фрактальную размерность сорбентов. Установлено, что трехпараметрическое уравнение БЭТ с учетом поправки на фрактальность позволяет улучшить точность описания адсорбционных изотерм в интервале относительных давлений паров воды $0.1 \leq x \leq 0.95$.

В последнее время при описании и изучении процессов адсорбции все чаще и с успехом используются понятия фрактальной геометрии, которые позволяют определить природу адсорбционных комплексов, распределение активных узлов, поверхностную диффузию и перенос в порах [1 - 4]. При этом в зависимости от поставленной задачи рассматривается поверхностный фрактал, массовый фрактал либо фрактал пор. Определение фрактальной размерности может быть проведено по результатам адсорбционного эксперимента. В этом случае используются метод адсорбционных зондов [5], интерпретация изотерм адсорбции одного вещества в области полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации [3 - 5], порометрическая фрактальная размерность [5] или термодинамический метод расчета фрактальной размерности [1].

В данной работе рассматриваются различные способы описания процесса адсорбции низкомолекулярного сорбата (паров воды) на полимерном сорбенте и определение фрактальной размерности по экспериментальной изотерме адсорбции.

В настоящее время не существует однозначной трактовки определения фрактальной размерности по изотермам адсорбции в области полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации. Наиболее известны два подхода. В первом поверхностная фрактальная размерность d_{fs} входит в уравнение изотермы адсорбции, полученное в рамках теории Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Наиболее известны уравнение Фриппе [3]

$$A = A_m \frac{Cx}{1 + (C-1)x} \sum_{i=1}^{\infty} e^{-(d_{fs}-2)x^i}, \quad (1)$$

полученное в предположении, что число адсорб-

ционных узлов в i -ом слое в $i^{-(d_{fs}-2)}$ раз меньше, чем в монослое, и уравнение Пфайфера [4]

$$A = A_m \frac{C \sum_{i=1}^{\infty} i^{-(d_{fs}-2)} \sum_{j=1}^{\infty} j^{(d_{fs}-2)} x^j}{1 + C \sum_{i=1}^{\infty} i^{(d_{fs}-2)} x^i}. \quad (2)$$

Приведенные уравнения при $d_{fs} \rightarrow 2$ переходят в двухпараметрическое уравнение БЭТ. При малых относительных давлениях ($x \rightarrow 0$) в области мономолекулярной адсорбции значение d_{fs} практически не влияет на величину адсорбции. По начальному участку экспериментальной изотермы определяют параметры БЭТ (A_m и C), а затем по изотерме в области полимолекулярной адсорбции ($x = 0.3$) – поверхностную фрактальную размерность [1].

Во втором подходе рассматривается обобщение уравнения Френкеля-Холси-Хилла на случай полимолекулярной адсорбции на фрактальных поверхностях [4]. Уравнение изотермы имеет вид:

$$A \sim A_m (-\ln x)^{(3-d_{fs})/3}. \quad (3)$$

В [1] показано, что уравнение (3) часто приводит к абсурдным результатам по значениям величины d_{fs} , и получено принципиально отличное уравнение для определения поверхностной фрактальной размерности:

$$d_{fs} = 3 - d[\ln A(x)]/d[\ln(-\ln x)]. \quad (4)$$

При анализе поверхностной фрактальной размерности по изотермам адсорбции весьма плодотворным является термодинамический подход, основанный на расчете поверхности адсорбционной пленки [6]. В рамках термодинамического

подхода получено уравнение для расчета d_{fs} по экспериментальной изотерме [1]:

$$d_{fs} = 2 + d \left[\ln \int_A (-\ln x) dA \right] / d [\ln (-\ln x)]. \quad (5)$$

Рассмотрим применение приведенных выше уравнений для анализа изотерм адсорбции паров воды на анионообменных волокнах ВИОН АС-1 и ЦМ-А2, опубликованных ранее [7]. Указанные волокна являются высокогидрофильными веществами и характеризуются небольшим сорбционным гистерезисом в области $0.3 \leq x \leq 0.8$ (рис. 1).

Как уравнение (1), так и уравнение (2) оказались неудобными для анализа изотерм адсорбции паров низкомолекулярных веществ на полимерных сорбентах, имеющих S-образные изотермы, по следующим причинам. Двухпараметрическое уравнение БЭТ, без учета поправки на фрактальность, справедливо для рассматриваемых изотерм лишь до значения $x \leq 0.3$. При $x > 0.3$ величина адсорбции A , рассчитанная по двухпараметрическому уравнению БЭТ, существенно отклоняется от экспериментальных значений [8]. Введение в это уравнение поправки на фрактальность (уравнение (1)) как постоянной величины не компенсирует эту разницу.

Уравнение (2) в рассматриваемой форме с бесконечным суммированием затруднительно для практического использования. К тому же входящий в это уравнение ряд $\sum_{i=1}^{\infty} i^{-(d_{fs}-2)}$ при $d_{fs} \rightarrow 3$ расходится, что лишает уравнение (2) физического смысла.

Ранее для описания изотерм адсорбции паров низкомолекулярных веществ на полимерных сорбентах в интервале относительных давлений паров воды $0.05 \leq x \leq 0.95$ нами было предложено следующее уравнение [8]:

$$A = A_m \frac{Cx(1-x^n)(1+x^n)^{1/3}}{(1-x)(1-x+Cx)}, \quad (6)$$

где n – число полислоев. По своему смыслу параметр n – целое положительное число. Однако, как показал анализ многочисленных экспериментальных данных по адсорбции паров воды на полимерах, величина n не выражается целым числом.

Нами было выдвинуто предположение, что дробная часть показателя n в уравнении (6) имеет фрактальный характер. Тогда величина поверхностной фрактальной размерности d_{fs} , входящая в уравнение (6), может быть определена как

$$d_{fs} = 2 + n_{fs}, \quad (7)$$

где n_{fs} – дробная часть показателя n . Для проверки выдвинутого предположения было проведено сопоставление поверхностной фрактальной размерности, рассчитанной по уравнениям (4), (5) и (7).

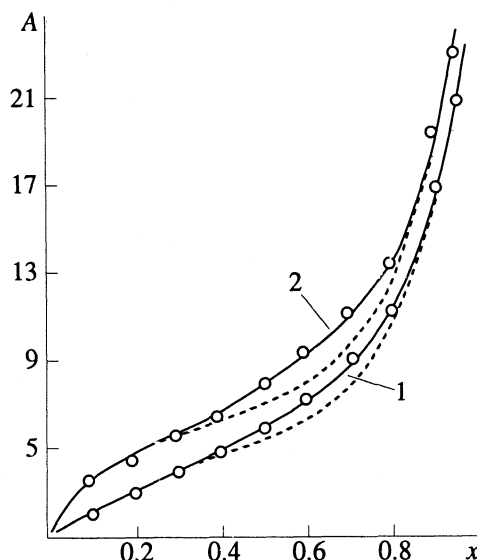


Рис. 1. Изотермы сорбции-десорбции (A , ммоль/г) паров воды анионообменными волокнами ВИОН АС-1 (1) и ЦМ-А2 (2).

Величина n , входящая в уравнение (6), определяется в области полимолекулярного заполнения, которое для процесса адсорбции паров воды на полимерах ограничивается значениями $0.2 \leq x \leq 0.8$ [7, 8]. Значения n для изотерм, представленных на рис. 1, определены по описанному ранее методу [7] и приведены в табл. 1. Согласно формуле (7), поверхностная фрактальная размерность в этом случае будет равна значениям, приведенным в табл. 1.

На рис. 2 изотермы адсорбции представлены в координатах уравнения (4). Хорошо видно, что область фрактальности начинается со значения $x = 0.3$. В области фрактальности значения поверхностной фрактальной размерности приведены в табл. 1.

На рис. 3 изотермы адсорбции представлены в координатах уравнения (5), причем в расчетах рассматривалась десорбционная ветвь изотермы [1]. Численный анализ показал, что область фрактальности определяется интервалом $0.4 \leq x \leq 0.8$, т.е. областью полимолекулярного заполнения в рамках уравнения (6). Четко видно, что при $x > 0.8$ поверхностная фрактальная размерность стремится к двум (в данном случае $d_{fs} = 2.015$). Область адсорбции паров воды на полимерных сорбентах

Таблица 1. Параметры уравнений адсорбции паров воды ионообменными волокнами ВИОН АС-1 и ЦМ-А2

Сорбент	A_m	C	n	$n + n_{fs}$	d_{fs}		
					(4)	(5)	(7)
ВИОН АС-1	3.64	7.85	4	4.68	2.63	2.58	2.68
ЦМ-А2	4.61	18.10	3	3.58	2.50	2.52	2.58

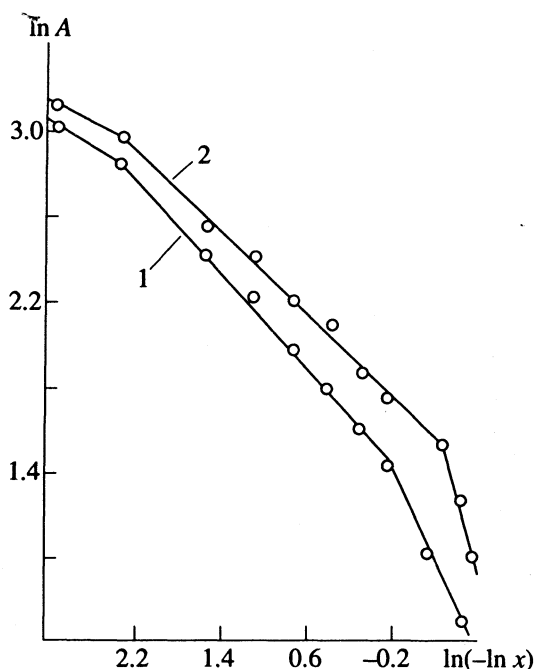


Рис. 2. Определение фрактальной размерности анионообменных волокон ВИОН АС-1 (1) и ЦМ-А2 (2) по зависимости $\ln A$ от $\ln(-\ln x)$.

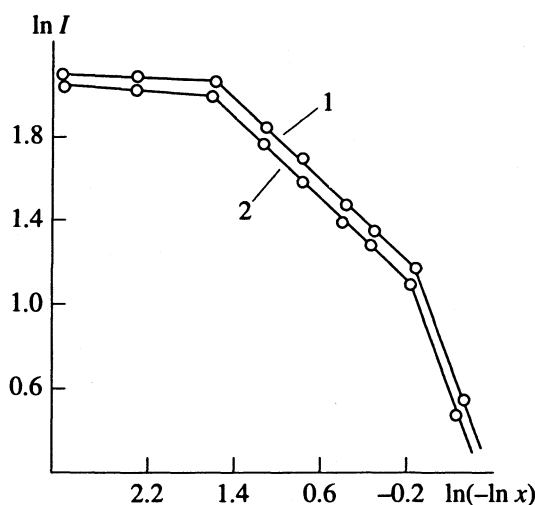


Рис. 3. Определение фрактальной размерности анионообменных волокон ВИОН АС-1 (1) и ЦМ-А2 (2) термодинамическим методом, $I = \int_A (-\ln x) dA$.

для $x > 0.8$ определяется как область образования кластеров в парогазовой фазе [8], т.е. в этом случае необходимо анализировать процесс адсорбции как взаимодействие фрактала-сорбента с фракталом-кластером.

Сравнение величин поверхностной фрактальной размерности, полученных по трем различными методам, показывает их хорошее совпадение. Результаты сравнения представлены в табл. 1. Таким образом, подтверждена справедливость предпо-

ложения о фрактальном характере дробной части величины n и возможность по уравнению (7) в рамках уравнения БЭТ определять поверхностную фрактальную размерность при адсорбции паров низкомолекулярных веществ на полимерных сорбентах.

Следовательно, уравнение (6) для изотерм адсорбции на фрактальной поверхности можно записать в виде:

$$A = A_m \frac{Cx \{1 - x^{[n - (2 - d_f)]}\} (1 + x^n)^{[3 - (2 - d_f)]^{-1}}}{(1 - x)(1 - x + Cx)}. \quad (8)$$

Уравнение (8) при $d_f \rightarrow 2$ имеет своим пределом уравнение (6), а при $d_f \rightarrow 3$, в отличие от уравнения (2), сохраняет физический смысл. Уравнение (8) описывает приведенные на рис. 1 изотермы в интервале $0.1 \leq x \leq 0.95$ с максимальным относительным отклонением $\delta = \pm 7.3\%$.

В заключение отметим следующее. В данной работе при расчете фрактальной размерности, входящей в уравнения (4), (5) и (8), мы опирались на положения и сохраняли терминологию, принятую в [1], где для анализа использовались изотермы адсорбции на ненабухающих сорбентах. В этом случае, очевидно, строго опознано использование определения "поверхностная фрактальная размерность". В рассматриваемом в настоящей работе случае адсорбция проходит на набухающих сорбентах, т.е. процесс не ограничивается поверхностью сорбента, а в существенной мере зависит также от диффузии сорбата внутрь сорбента. В этом случае, строго говоря, определение поверхностной фрактальной размерности не совсем корректно, хотя формальный смысл уравнений (4) и (5) сохраняется. Для набухающих сорбентов следовало бы определить значимость различных видов фрактальной размерности, приведенных в начале статьи. Их расчет и введение в уравнение изотермы адсорбции будут рассмотрены нами в следующей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неймарк А.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2593.
2. Пфейфер П. // Фракталы в физике. М.: Мир, 1988. С. 72 - 81.
3. Fripiat J.J., Gatineau L., Van Damme H. // Langmuir. 1986. V. 2. P. 562.
4. Pfeifer P., Obert M., Cole M.W. // Proc. Roy. Soc. (L.), A. 1989. V. 423. P. 169.
5. Pfeifer P., Avnir D. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 4573.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 496.
7. Кац Б.М., Кутаров В.В., Кутаров Л.М. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 8. С. 1713.
8. Кутаров В.В., Кац Б.М. // Тез. докл. VII Всесоюз. науч.-техн. конф. "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии". Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991. С. 413.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 621.315.592

О ПРОЯВЛЕНИИ ИНТЕРМИТТАНСА В НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЯХ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

© 1993 г. В. Ф. Киселев*, И. В. Крылова*, А. В. Петров*, И. Г. Стоянова*, С. Ф. Тимашев**

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

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

Поступила в редакцию 29.01.93 г.

Рассмотрено проявление интермиттанта при протекании токов в поверхностном слое полупроводника и эмиссии с поверхности заряженных частиц. Обсуждена возможная связь интермиттанта на поверхности с существованием на ней центров с мягкими локальными модами (нелинейных поверхностных осцилляторов), составляющих основу медленных поверхностных электронных состояний.

Интермиттанс – случайные и короткие всплески динамических параметров системы на фоне обычных равновесных тепловых флуктуаций (белый шум). В области низких частот этот эффект продуцирует фликкер-шумы ($1/f$), обнаруженные еще в 20-х годах при изучении процессов, протекающих на катодах электронных ламп. Далее их появление было установлено для динамических характеристик полупроводниковых и ионных приборов. Однако интерес к этому типу флуктуаций в основном носил прикладной характер. В последние годы снова возрос интерес к природе “сверхтемпературных” флуктуаций в связи с проблемами синергетики и космогонии [1, 2], а также при исследовании кинетики разнообразных гетерофазных реакций в твердых телах [3].

В случае твердотельных матриц возникновение интермиттанта тесным образом связано с присутствием в них структурно-неравновесных межфазных границ и спецификой обмена фононами с объемом кристалла [3]. Благоприятным объектом для исследования указанных эффектов является поверхность, которая всегда неупорядоченна и содержит сравнительно высокие концентрации различного типа дефектов [4]. Очень актуальны эти исследования для понимания механизма многих процессов, протекающих в элементах микроэлектроники, и особенно наноэлектроники, включающих в себя большое количество межфазных границ. Мы ограничимся рассмотрением роли медленных поверхностных электронных состояний (МПЭС) в формировании интермиттанта и его возможного проявления в экзоэмиссии с поверхности заряженных частиц.

ФЛИККЕР-ШУМЫ И МПЭС

Уже давно отмечалось, что низкочастотные поверхностные $1/f^{\alpha}$ -фликкер-шумы и распределение времен (τ) релаксации заряда МПЭС описываются одной и той же функцией типа $g(\tau) \sim \tau^{-\alpha}$,

$\alpha \approx 1$ (см., например, [5, 6]). Обсуждались как надбарьерный, так и туннельный механизм обмена зарядами этих состояний с разрешенными зонами полупроводника. Функции такого вида, как показано в [5], достаточно адекватно описывают закономерности релаксации заряда в широком диапазоне τ при гауссовом распределении барьеров на неоднородной поверхности по высоте или ширине. Наиболее детально медленная релаксация исследовалась в высокоомных образцах Si и Ge методом малосигнального эффекта поля (см., например, обзор [7]). В [8, 9] были непосредственно зарегистрированы всплески тока в тонких пластинках как собственного, так и сильнокомпенсированного кремния. Согласно данным автокорреляционного анализа [9], фликкер-шумы в зависимости от величины тока могут описываться разными функциями распределения ($\alpha < 1$). Было также показано, что ионная имплантация и адсорбция существенно влияют на наблюдаемые всплески тока (интермиттанс).

Рассмотрим результаты совместных измерений токовых шумов и релаксации поверхностной проводимости (σ_s) в эффекте поля на Si. Исследования проводились на тонких (0.2 мм) пластинках бездислокационного Si с $\rho = 10$ кОм см. Детали эксперимента даны в [8, 9]. Имплантация ионами Ag^+ с энергией 20 кэВ, начиная с доз $\sim 10^{11}$ ион/см², сопровождалась значительным, на несколько порядков, ростом спектральной плотности $\rho_f = S_{ii}/U^2$ токовых шумов (рис. 1). На неимплантированных образцах адсорбция паров воды ($p \approx 10^3$ Па) практически не изменяла плотности шумов (кривые 1 и 1'). Адсорбция на образцах после имплантации сопровождалась значительным возрастанием уровня шумов, особенно в области низких (~ 100 Гц) частот (ср. кривые 2 и 2', 3 и 3'). В определенных условиях на осциллограммах наблюдали типичный интермиттанс (рис. 2). Вакуумирование при $p \sim 10^{-3}$ Па приводило к его исчезновению и восстановлению исходной

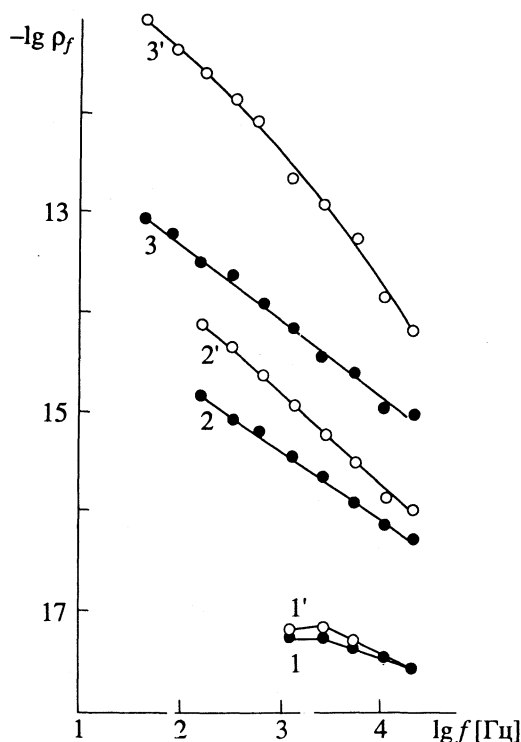


Рис. 1. Спектральные зависимости нормированной плотности мощности токовых шумов ρ_f на неимплантированных образцах (1, 1'); после имплантации ионами Ar^+ с дозой 10^{13} (2, 2') и 10^{14} ион/см² (3, 3'). Измерения проводились в вакууме 10^{-3} Па (1 - 3) и после адсорбции паров воды 10^3 Па (1' - 3').

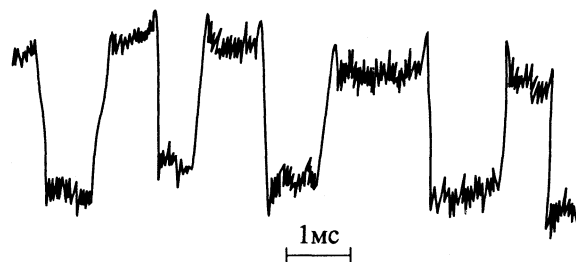


Рис. 2. Типичная осциллограмма всплесков тока в компенсированном Si. Протекающий через образец ток $I = 9$ мкА, амплитуда импульсов $\Delta I \approx 10$ нА, частота их следования ~ 500 Гц.

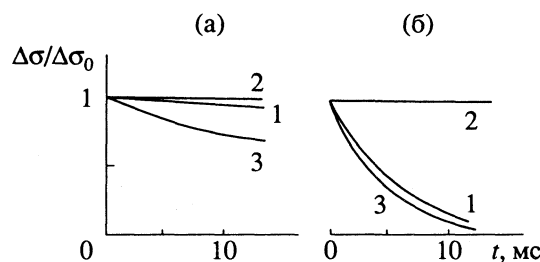
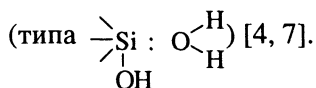


Рис. 3. Кинетика релаксации поверхностной проводимости σ_s образца Si в случае приложения поперечного электрического поля на неимплантированной (а) и имплантированной ионами Ar^+ дозой 10^{13} ион/см² (б) поверхностях: 1 – после вакуумирования в течение 1 ч; 2 – в течение 10^3 ч; 3 – после адсорбции паров воды (10^3 Па).

спектральной зависимости шума. Обнаруженный эффект адсорбции и полная обратимость появления и исчезновения части источников шумов в циклах адсорбция–десорбция свидетельствуют об их поверхностном происхождении.

В полном соответствии с данными [4, 7] на исходной неимплантированной поверхности кремния, вакуумированного в течение 1 ч, релаксация поверхностной проводимости σ_s (являющаяся следствием релаксации поверхностного заряда) незначительна и полностью исчезает при увеличении вакуумирования до 10^3 ч, что в основном связано с удалением МПЭС (рис. 3а). Адсорбция воды увеличивает их концентрацию и ускоряет релаксацию $\sigma_s(t)$. Основой подавляющего числа МПЭС в рассматриваемой системе являются адсорбционные комплексы достаточно прочно (~ 1 эВ) связанных молекул воды с координационно-ненасыщенными атомами Si на поверхности



В результате имплантации (доза $\sim 10^{13}$ ион/см²) и последующей адсорбции паров воды из атмосферы скорость релаксации проводимости, даже после часового вакуумирования, резко возрастает

по сравнению с исходным образцом (рис. 3). После откачки в течение 10^3 ч в вакууме ($\sim 10^{-3}$ Па) релаксация полностью исчезает. Адсорбция паров воды при давлении $\approx 10^3$ Па (концентрация адсорбированных молекул $\sim 10^{14}$ см⁻²) сопровождалась ростом плотности МПЭС (кривая 3). Внешнее электрическое поле практически полностью экранировалось зарядом в этих состояниях за времена $\sim 10^{-2}$ с. Таким образом, имплантация и последующая адсорбция резко увеличивают концентрацию МПЭС. Скорее всего, налетающие горячие ионы Ar^+ разупорядочивают поверхностную фазу кремния, увеличивают концентрацию “дефектных” (координационно-ненасыщенных) атомов Si, которые при последующем взаимодействии с молекулами воды образуют дополнительную систему МПЭС¹.

Отмеченная в литературе и следующая из эксперимента (рис. 1 и 3) корреляция между уровнем шумов и плотностью МПЭС, скорее всего,

¹ Имплантация тяжелыми ионами, кроме того, приводит к образованию сквозных пор в слое SiO_2 на кремнии, что способствует транспорту молекул H_2O к границе раздела, где расположены МПЭС. Заметим, что эти состояния образуются и в структурах с толстым окислом в случае приложения сильных электрических полей и при радиационных воздействиях [7].

связана со специфической природой этих состояний и механизмом обмена фононами между ними и объемом полупроводника в актах захвата (рекомбинации) неравновесных носителей заряда. При невысоком уровне возбуждения электронной подсистемы полупроводника традиционный механизм релаксации энергии локальных колебаний возбужденного объемного дефекта обусловлен ангармонизмом колебаний [10], роль которого существенно возрастает при переходе к МПЭС, включающим адсорбированные молекулы с высокой поляризуемостью связей. В этом случае, как показывают многочисленные эксперименты, более эффективными акцепторами энергии, выделяющейся в актах захвата, становятся воспринимающие моды самих молекул (см. обзор соответствующих работ в [4, 7]). Дополнительным доказательством этого является ускорение релаксации при прямом возбуждении комплексов резонансным ИК-излучением [11]. Деформация комплексов и связанные с этим смещения тяжелых частиц (ядер) – одна из причин очень малых сечений захвата указанной группы МПЭС и достаточно долго живущих вибронных состояний. Другая причина их возникновения – неупорядоченность реальной поверхности, затрудненный обмен фононами между поверхностной и объемной фазами.

Деформацию окружения дефекта в акте захвата характеризует сдвиг Стокса $\Delta h\nu_{\text{ст}}$, определяемый во франк-кондоновском приближении разностью оптической и термической энергий эмиссии электрона из ловушки. Ангармонизм существенно влияет на указанные переходы. В реальных неупорядоченных поверхностных фазах вследствие размытия энергетического спектра МПЭС величина $\Delta h\nu_{\text{ст}}$ является лишь эффективным параметром. Благодаря крайне малым сечениям захвата МПЭС-фотонов прямое его определение пока нереально. Методом люминесцентных молекулярных зондов нам удалось оценить $\Delta h\nu_{\text{ст}}$ для ловушки в оксиде, покрывающем кремний (0.2 - 0.3 эВ). Изменения $\Delta h\nu_{\text{ст}}$ при захвате электрона существенно возрастали при переходе к эластичным системам Si-SiO₂ – пленка Ленгмюра–Блоджетт [11].

Пока мы не имеем информации о протяженности деформированных областей поверхности, вызванных перестройкой окружения адсорбционного комплекса, составляющего основу МПЭС, при актах захвата. Само образование координационно-связанных комплексов (типа Si-H₂O) сопровождается макроскопическим расширением образца [4, 7]. Адсорбированные атомы и молекулы инициируют перестройку “сверхрешеток” на атомарно-чистых поверхностях, фазовые переходы полупроводник–металл и ряд других поверхностных процессов, связанных с изменением структуры макроскопических областей вокруг адсорбированных центров. Времена жизни возбужден-

ных состояний τ , определяются не только протяженностью деформированных областей на междоузельных границах, но и сложными процессами диссоциации адсорбционных комплексов, реакциями продуктов этой диссоциации, например реакциями с участием протонов (см. [7]). В последнем случае флуктуации поверхностных токов будут включать ионную компоненту.

Зарядовая и структурная неоднородности поверхности, присутствие на ней мягких колебательных мод адсорбционных комплексов (нелинейных осцилляторов) повышают роль эффектов ангармонизма в релаксации энергии. В неупорядоченных объемных фазах они приводят к возникновению неустойчивостей и стохастических автоколебаний [12]. Все это может служить первопричиной возникновения интермиттанса типа представленного на рис. 2.

При высоком уровне возбуждения электронной подсистемы существенную роль начинают играть другие механизмы релаксации энергии, связанные с оже-процессами, эмиссией возбужденными дефектами горячих носителей, туннелирование ядер (в частности, протонов) и др., подробно анализируемые в объемных фазах в [10]. По-видимому, с ними связаны эффекты ян-теллеровской регидризации оборванных связей на атомарно-чистых поверхностях, перестройка “сверхрешеток” при лазерном возбуждении кристалла, эффекты декомпозиции поверхностной фазы, фотодесорбции не только нейтральных, но и заряженных частиц, а также фотокатализа (см., например, обзоры [7, 13]).

ЭКЗОЭМИССИЯ

Явление эмиссии холодных электронов (экзоэлектронная эмиссия) открыто более 40 лет тому назад. Теперь в понятие “экзоэмиссия” часто включают и эмиссию ионов с поверхности, обычно рассматривая ее изолированно от известного явления поверхностной ионизации, широко изучаемого в катодной электронике [14]. Несмотря на огромное количество экспериментальных исследований экзоэмиссии, выполненных на весьма разнообразных поверхностях и при самых различных активных воздействиях на них, скольконибудь достоверные представления о конкретном механизме эмиссии (природе центров и процессах переноса энергии к этим центрам) пока отсутствуют (см., например, обзор [15]). Одна из основных причин такого положения, с нашей точки зрения, заключается в том, что при построении различных и часто противоречивых моделей эмиссии сравниваются несопоставимые экспериментальные данные.

Измеряемая величина эмиссии при различных воздействиях на поверхность монокристалла обычно лежит в пределах 10^1 - 10^2 заряженных частиц в секунду, что при реальных временах ее

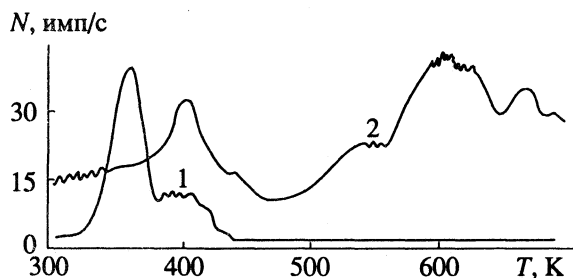


Рис. 4. Термостимулированная эмиссия отрицательных зарядов с реальной поверхности монокристалла Si (1) и с аморфного гидрогенизированного кремния (2) после облучения потоком электронов ($E = 1.5$ кэВ).

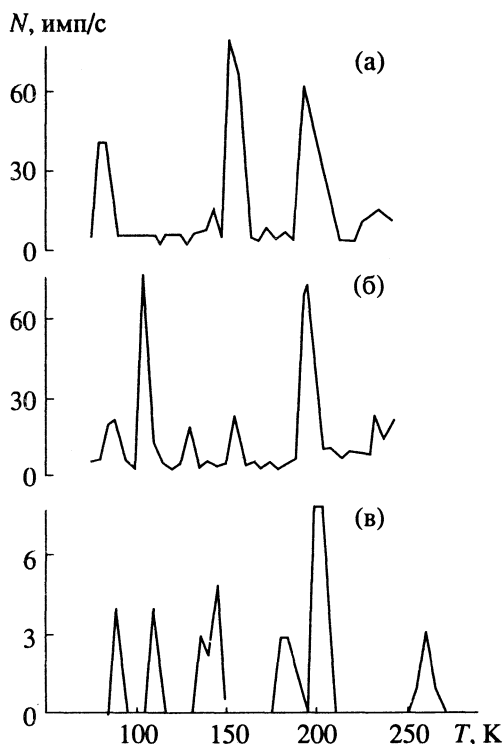


Рис. 5. Эмиссия отрицательных зарядов при охлаждении образца керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (a) и образцов $(\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: керамического (б) и монокристалла (в).

измерения соответствует концентрации эмиттеров $n_2 \sim 10^3 - 10^4 \text{ см}^{-2}$. Эта величина сопоставляется с соответствующими изменениями интегральной концентрации различных активных поверхностных центров N (дефекты, примеси, адсорбированные молекулы, радикалы и др.). Последние данные получаются с помощью спектроскопических (оже- и рентгеновская фотоэлектронная, ЭПР-, ЯМР-, ИК- и масс-спектроскопия), химических и электрофизических методик [4, 13, 15], чувствительность которых на много порядков ниже n_2 . При таком соотношении n_2 и N есте-

ственно рассматривать эмиссию с позиций стохастических процессов. Хотя в литературе иногда и отмечается флуктуационный характер эмиссионных токов, механизм их возникновения не анализируется. В то же время общая картина проявления экзоэмиссии может быть связана с эффектом интермиттанса, рассмотренного выше и обусловленного динамическими процессами накопления необходимой энергии на центре эмиссии.

Ограничимся эмиссионными явлениями на полупроводниках. Как видно из рис. 4, на кривых термостимулированной эмиссии (ТСЭ) с реальной поверхности монокристалла Si (кривая 1) и с аморфного гидрогенизированного кремния (кривая 2) кроме хорошо воспроизводимых регулярных экстремумов в определенных температурных интервалах проявляется типичный интермиттанс. После прогревов в вакууме при 1000 К уровень эмиссии резко понижается. Интересно отметить, что при сходных режимах дегидратации поверхности полностью исчезают МПЭС [7], а следовательно, и медленная релаксация заряда поверхности. Как указано выше (см. рис. 3) данный эффект достигался длительным (10^3 ч) вакуумированием; при этом исчезал интермиттанс на шумовых характеристиках. Может быть, стимулирующими эмиссию центрами в данном случае являются отдельные наиболее “возбужденные” МПЭС, концентрация которых много меньше N — концентрации регистрируемых при 300 К электрофизическими методами состояний ($\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$). Пока это не более чем гипотеза, поскольку изучение релаксации при $N \sim n_2$ находится за пределами чувствительности всех известных электрофизических методов. Совершенно не обязательно, чтобы эмиссия происходила непосредственно с самих адсорбционных МПЭС; накопленная в них вибронная энергия может стимулировать процессы, сопровождающиеся, например, более сложными электронными переходами в неупорядоченной поверхностной фазе, приводящие к возникновению неустойчивых состояний и в итоге — к эмиссии заряженных частиц.

Другой пример — данные по ТСЭ, полученные на двух образцах высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $(\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Измерения на ВТСП с добавками Bi проводились как на керамиках, так и на монокристаллах (рис. 5). Для определенности рассмотрим данные по ТСЭ при охлаждении образцов. При нагревании картина всплесков в основном сохранялась, но изменялись интенсивность и положение некоторых пиков. Заметим, что сходная картина наблюдалась для аналогичных иттриевых керамик другого происхождения [16]. Природа центров эмиссии остается пока не выясненной, тем более ее связь с точкой перехода в сверхпроводящее состояние (T_c).

Введение добавок Bi в ВТСП сопровождалось появлением дополнительных пиков экзоэмиссии —

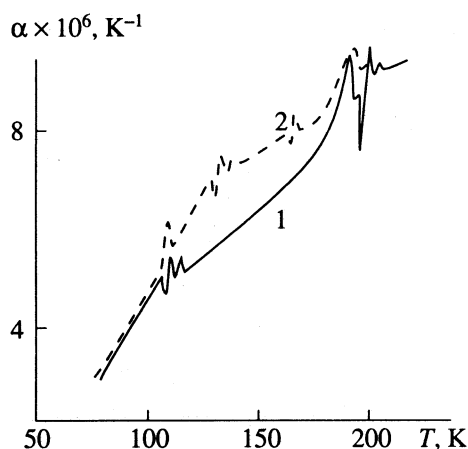


Рис. 6. Аномалии температурного коэффициента линейного расширения на $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1) и $(Y_{1-x}Bi_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (2) [17].

вблизи 130 К и раздвоение пика в области T_c (рис. 5). В литературе отмечается, что в таких образцах наблюдаются фазы с разной величиной T_c (~90 и 105 К). Положения пиков при переходе от поликристаллической керамики к монокристаллу в основном сохраняются, хотя их амплитуда убывает (рис. 5). По-видимому, вклад барьеров между частицами керамики в механизм эмиссии не является преобладающим. Связь интермиттанса со структурными фазовыми превращениями в ВТСП не противоречит общим представлениям о роли гетерофазных процессов в их возникновении [3], хотя конкретизация этой связи была бы преждевременной.

Более интересна другая корреляция: в некоторых температурных областях, соответствующих эффектам интермиттанса в эмиссии (рис. 5), в [17] наблюдали всплески на температурных зависимостях коэффициента теплового расширения (α) ВТСП тех же составов, что и использованные в экспериментах по ТСЭ (рис. 6). Коэффициент α определяется ангармонизмом колебаний решетки. Перестройки решетки и соответствующие им изменения фононного спектра в определенных температурных областях сопровождаются динамическими флуктуациями ангармонизма, что при невысоких уровнях возбуждения является основной причиной распада локальных фононов дефектов на границах раздела фаз и на внешней поверхности. Энергия, накопленная в этих неравновесных областях, может оказаться достаточной для преодоления потенциального барьера на границах и эмиссии заряженных частиц.

Возникновение интермиттанса в столь, казалось бы, различных явлениях, как протекание токов и экзоэмиссия, скорее всего, связано с неупо-

рядоченностью поверхностной фазы и существованием на ней центров с мягкими локальными модами (нелинейные поверхностные осцилляторы), составляющих основу МПЭС. Захват носителей заряда на такие состояния стимулирует структурные перестройки фрагментов поверхностной фазы, что, согласно [3], может быть причиной возникновения интермиттанса в ряде ее динамических характеристик. Для подтверждения такого предположения необходима прямая информация о динамике межфазных процессов и корреляционный анализ их закономерностей, что, в свою очередь, требует разработки новых экспериментальных методов исследования.

Авторы благодарят С.Н. Козлова за ценные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шустер Г. Детерминированный хаос. Введение. М.: Мир, 1988. 240 с.
2. Зельдович Я.Б., Молчанов С.А., Рузмайкин А.А., Соколов Д.Д. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 152. С. 3.
3. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 846; № 4. С. 1129.
4. Kiselev V.F., Krylov O.V. Electronic Phenomena in Adsorption and Catalysis. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 1987. 279 p.
5. Козлов С.Н. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1976. Т. 17. № 3. С. 334.
6. Chen T.M., Cottle J.G. // Sol. State Electron. 1986. V. 29. No. 9. P. 865.
7. Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука, 1990. 216 с.
8. Кашкаров П.К., Петров А.В., Стоянова И.Г., Филатов А.В. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1988. Т. 29. № 5. С. 89.
9. Стоянова И.Г., Филатов А.В. // Микроэлектроника. 1989. Т. 18. № 1. С. 40.
10. Абакумов В.Н., Пахомов А.А., Ясиевич И.Н. // Физика и техника полупроводников. 1991. Т. 25. № 9. С. 1480.
11. Зайцев В.Б., Зотеев А.В., Киселев В.Ф., Плотников Г.С. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1992. Т. 33. № 2. С. 3.
12. Bonch-Bruevich V.L., Kochlishvili T.Z. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 128. P. 39.
13. Зотеев А.В., Кашкаров П.К., Киселев В.Ф. // Поверхность. 1993. № 5.
14. Ageev V.N., Ionov N.I. // Progr. in Surf. Sci. 1975. V. 5. P. 1.
15. Крылова И.В. // Поверхность. 1988. № 1. С. 5.
16. Крылова И.В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 12. С. 3266.
17. Кисиль О.И., Круглов А.Б., Кузнецов А.В., Протасов Е.А. // Сверхпроводимость. 1989. Т. 2. № 11. С. 41.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

© 1993 г. Н. А. Эльтекова

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 11.12.91 г.

Исследованы хроматографические свойства углеродных сорбентов, синтезированных различными способами. Оценено влияние химии поверхности этих сорбентов, природы подвижной фазы и химического строения адсорбтивов на параметры высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Углеродные микропористые сорбенты нашли широкое применение в газовой хроматографии. К сожалению, в высокоэффективной жидкостной хроматографии эти сорбенты пока еще мало используются. Однако в ряде обзоров и статей в последнее время появились описания структуры и адсорбционных свойств углеродных сорбентов, а также в этих работах приведены примеры их практического использования для аналитических и препаративных целей [1 - 6]. Результаты данных исследований и сопоставление хроматографических свойств углеродных сорбентов со свойствами традиционных модифицированных кремнеземных сорбентов или полимерных сорбентов показали преимущества первых в некоторых конкретных случаях анализа и перспективность их дальнейшего использования в аналитической практике. Известно, что углеродные сорбенты обладают развитой пористой структурой, большой адсорбционной емкостью, значительной стойкостью к действию кислот, щелочей и органических агрессивных сред, а также необходимой твердостью и прочностью. Все это делает возможным их применение в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Следует отметить три основных исследовательских центра за рубежом, связанных с синтезом, исследованием и применением углеродных сорбентов для ВЭЖХ. Это группа ученых Эдинбургского университета в Шотландии и фирма "Шандон" (Великобритания), наладившие промышленный выпуск единственных в мире углеродных сорбентов для ВЭЖХ и проводящие исследования их структуры и свойств [2, 4, 7 - 9]. Вторая группа ученых проводит работы по синтезу и применению углеродных сорбентов в Институте полимеров Словацкой академии наук (г. Братислава) [1, 6, 10 - 12]. Третья группа сосредоточена в г. Майнц (Германия) и проводит исследование хроматографических свойств углеродных сорбентов [3, 13, 14].

В данной работе проведено сопоставление хроматографических свойств углеродных со-

рбентов, синтезированных в этих трех научных центрах, а также оценено влияние различий в химии поверхности этих сорбентов, природы подвижной фазы и химического строения адсорбтива на параметры удерживания.

Основным параметром удерживания анализируемого вещества в хроматографической колонне является коэффициент емкости K'

$$K' = (V_R - V_0)/V_0, \quad (1)$$

который позволяет сопоставлять относительные величины адсорбируемости в условиях квазиравновесной ВЭЖХ. В этих условиях исправленный удерживаемый объем $V_R - V_0$, отнесенный к 1 м² поверхности адсорбента в колонне, представляет собой константу Генри K_F для области весьма малых концентраций анализируемых веществ [15, 16]

$$K_F = (V_R - V_0)/A, \quad (2)$$

где V_0 – объем подвижной фазы ("мертвый" объем), A – поверхность адсорбента в хроматографической колонне. Вычисление и сопоставление значений K_F различных веществ позволяет унифицировать и оптимизировать программы расчета и обработки данных на компьютере.

Для гомологических рядов или рядов соединений, молекулы которых отличаются химическим строением и положением функциональных групп, данные ВЭЖХ дают возможность провести оценку вкладов в удерживание функциональных групп через коэффициенты емкости или константу Генри, так, например, характеризующий этот вклад инкремент i_X для функциональной группы X представляет собой разность

$$i_X = \lg K'_X - \lg K'_0 \equiv \lg (K'_X / K'_0), \quad (3)$$

где K'_X и K'_0 – коэффициенты емкости, характеризующие удерживание молекул с функциональной группой X и соответствующей молекулы без функциональной группы (молекулы бензола).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве углеродных сорбентов были взяты углерод CLD, синтезированный в Институте полимеров Словацкой академии наук (г. Братислава), с удельной поверхностью 340 м²/г с преимущественным диаметром пор 15 нм и размером частиц 10 мкм, а также углерод PGC 101 фирмы "Шандон" (Великобритания) с удельной поверхностью 125 м²/г, с преимущественным диаметром пор 25 нм и размером частиц 10 мкм.

Исследуемыми веществами являлись ароматические углеводороды и кислородсодержащие ароматические соединения. Подвижной фазой служили ацетонитрил, *n*-гептан, тетрагидрофуран и смеси ацетонитрила и воды. Содержание ацетонитрила в смеси изменялось от 40 до 100 масс. %.

Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе "Милихром" (Научприбор, г. Орел) с монохроматическим УФ-детектором (объем кюветы 1.5 мкл). Использовали колонны из нержавеющей стали 50 × 0.4 мм, скорость подвижной фазы 100 мкл/мин, температура 293 К. Объем подвижной фазы V_0 вычисляли как среднегеометрическое между удерживаемым объемом *n*-гексана и *n*-октана, если в качестве элюента применяли *n*-гептан. При изменении элюента считали, что объем подвижной фазы остается постоянным. Воспроизводимость по временам удерживания составляла 0.5%. Постоянство расхода веществ оценивали периодически по воспроизводимости времен удерживания бензола и анизол в процессе эксперимента. При вычислении инкрементов i принимали, что параметр K'_0 относится к коэффициенту емкости бензола.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние природы элюента на адсорбцию ароматических соединений. В табл. 1 сопоставлены значения K' для изученных ароматических соединений, адсорбированных на углеродном сорбенте CLD при использовании в качестве элюента тетрагидрофурана (ТГФ), *n*-гептана и ацетонитрила. Из табл. 1 следует, что с увеличением молекулярной массы в ряду ароматических углеводородов удерживание их на сорбенте CLD растет лишь в случае применения в качестве элюента ТГФ. Снижение удерживания молекул *o*-ксилола при использовании в качестве элюента *n*-гептана и ацетонитрила обязано проявлению *орто*-эффекта – близкое соседство метильных групп, ослабляющих дисперсионное взаимодействие.

Из табл. 1 также следует, что значения K' растут по мере роста молекулярной массы молекул ароматических соединений с конденсированными кольцами от бензола к антрацену для всех изученных элюентов. Исключение составляют молекулы дифенила при элюировании ТГФ. Что ка-

сается кислородсодержащих ароматических соединений, как следует из табл. 1, удерживание в этом случае определяется различной способностью функциональных групп этих соединений взаимодействовать между собой, с молекулами растворителя и активными группами поверхности углеродного сорбента.

Следует обратить внимание на то, что плоские молекулы ТГФ сильнее конкурируют с молекулами адсорбируемых веществ и в большей степени способствуют снижению их времен удерживания (табл. 1). Различие в поведении молекул *n*-гептана и ацетонитрила можно объяснить межмолекулярными взаимодействиями в подвижной фазе, в частности, тем, что молекула *n*-гептана взаимодействует сильнее с алкильными группами алкилбензолов, тогда как молекулы ацетонитрила предпочтительнее взаимодействуют с

Таблица 1. Значения K' ароматических углеводородов для сорбента CLD

Вещество	Тетрагидрофуран	<i>n</i> -Гептан	Ацетонитрил
Бензол	0.09	0.56	0.46
Толуол	0.12	0.60	0.53
<i>o</i> -Ксилол	0.19	0.29	0.48
Псевдокумол	0.20	0.49	0.69
Дурол	0.24	0.35	0.45
Бензол	0.09	0.56	0.46
Нафталин	0.34	1.20	0.82
Дифенил	0.23	4.34	1.76
Флуорен	0.69	6.14	5.62
Антрацен	2.76	10	7.75
Бензол	0.09	0.56	0.46
Анизол	0.20	1.54	0.69
Бензальдегид	0.46	7.39	1.42
Фенол	0.10	10.20	1.20
Ацетофенон	0.31	6.05	0.57

Таблица 2. Значения K' и K_{Γ} (мм³/м²) ароматических углеводородов для сорбента PGC 101 ($V_0 = 120$ мкл, масса адсорбента в колонне 0.05 г)

Вещество	<i>n</i> -Гептан		Ацетонитрил	
	K'	K_{Γ}	K'	K_{Γ}
Бензол	0.30	5.8	0.29	5.6
Толуол	0.31	5.9	0.30	5.8
<i>o</i> -Ксилол	0.32	6.1	0.49	9.4
Псевдокумол	0.43	8.3	0.70	13.4
Этилбензол	0.23	4.4	0.53	10.2
<i>n</i> -Диэтилбензол	0.37	7.1	0.61	11.7

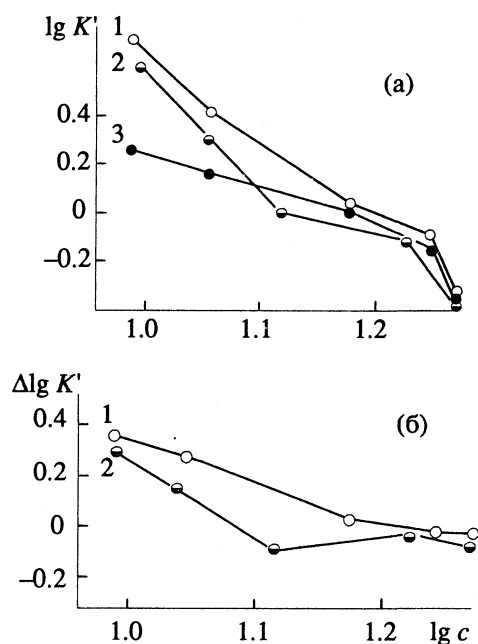


Рис. 1. Зависимости $\lg K'$ (а) и $\Delta \lg K'$ (б) от $\lg c$ (моль ацетонитрила в 1 л раствора) для о-ксилола (1), толуола (2) и бензола (3) на сорбенте CLD (колонна 40×1.5 мм, зернение сорбента 10 мкм, элюент ацетонитрил – вода, температура 293 К).

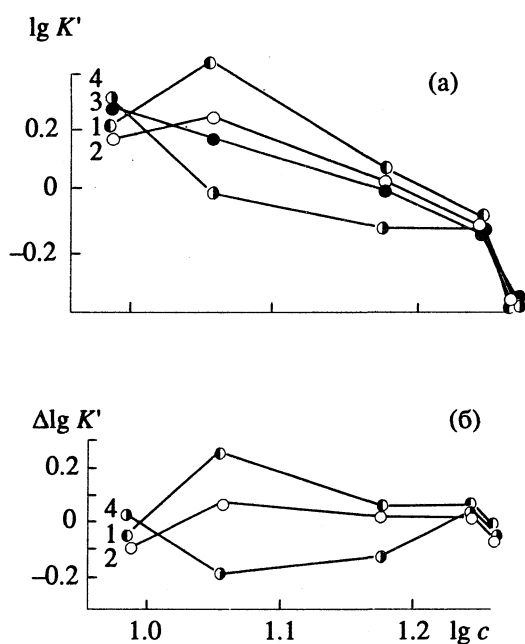


Рис. 2. Зависимости $\lg K'$ (а) и $\Delta \lg K'$ (б) от $\lg c$ для хлорбензола (1), фторбензола (2), бензола (3) и анилина (4) на сорбенте CLD (условия эксперимента см. рис. 1).

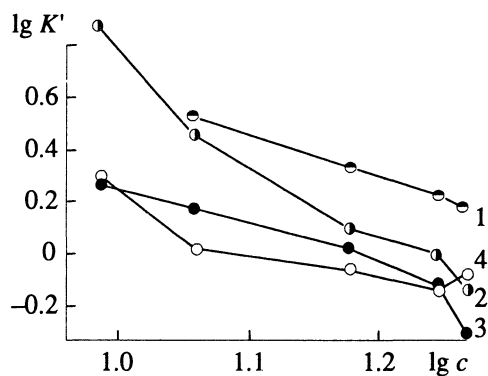


Рис. 3. Зависимости $\lg K'$ от $\lg c$ для бензальдегида (1), анизоль (2), бензола (3) и фенола (4) на сорбенте CLD (условия эксперимента см. рис. 1).

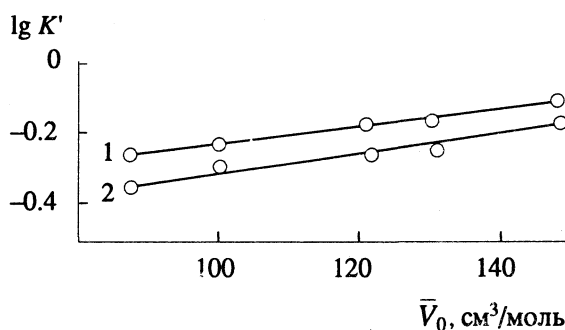


Рис. 4. Зависимости $\lg K'$ от мольного объема бензола, толуола, этилбензола, п-ксилола и диэтилбензола на сорбенте CLD для н-гептана (1) и ацетонитрила (2).

полярными функциональными группами молекул ароматических соединений.

Данные табл. 2, в которой приведены значения K' ароматических углеводородов на углеродном сорбенте PGC подтверждают предложенный выше конкурентный механизм взаимодействия адсорбируемых молекул и молекул растворителя с поверхностью углеродного сорбента.

Влияние состава подвижной фазы. На рис. 1 - 3 показаны изменения значений K' при варьировании концентрации ацетонитрила (c) в водном растворе. Наблюдается общая тенденция снижения значений K' с ростом c для изученных ароматических соединений. В случае хлорбензола и фторбензола удержание с увеличением кон-

центрации сначала растет, а затем падает. Фенол и бензол удерживаются одинаково при малых и больших значениях c , в области средних c фенол удерживается слабее бензола. В соответствии с упрощенной термодинамической теорией [17 - 20], следовало бы предполагать линейную зависимость следующего вида:

$$\lg K' = a + b \lg c, \quad (4)$$

где коэффициент a равен $\lg K'$ при $c = 1$ моль/л, коэффициент b равен отношению молекулярных площадей адсорбата и ацетонитрила (органического компонента водного раствора). Существуют, по-видимому, три основные причины неприменимости уравнения (4) к описанию зависимостей

Таблица 3. Сопоставление значений $K'/K'_{C_6H_6}$ (приведенных к бензолу) ароматических соединений для различных сорбентов (элюент ацетонитрил–вода (40/60))

Вещество	РП 8 [23]	Углерод [3]	CLD	PGC 101
Бензол	1(4.7)	1(1.3)	1(1.48)	1(0.85)
Фенол	0.83	0.31	0.69	0.73
Бензальдегид	0.47	2.23	2.22	1.92
Анизол	0.91	2.31	1.93	1.85
Ацетофенон	0.43	2.50	1.66	1.64
Бензойная кислота	0.064	—	0.43	0.58
Метилбензоат	0.83	—	1.86	2.12

$\lg K'$ от $\lg c$: существенные отклонения поведения системы CH_3CN-H_2O от идеальной, изменение ориентации молекул компонентов системы в адсорбционном слое и изменение структуры сольватной оболочки вокруг молекул адсорбата. Подобные зависимости значений K' от состава подвижной фазы наблюдаются и для других систем [21, 22].

Анализ зависимостей инкрементов $i = \Delta \lg K'$ от $\lg c$ позволяет выявить вклады алкильных и функциональных групп в общее удерживание молекул ароматических соединений на углеродных сорбентах (рис. 1, 2). Для алкилбензолов этот вклад заметен при значениях $\lg c < 1.1$, а для галогенбензолов в области значений $0.8 < \lg c < 1.2$.

Сопоставление хроматографических свойств различных углеродных сорбентов и модифицированных силикагелей. В табл. 3 проведено сопоставление значений $K'/K'_{C_6H_6}$ относительных удерживаний ароматических соединений на модифицированном силикагеле РП8 и трех углеродных сорбентах. Следует отметить, что на силикагеле РП8 все кислородсодержащие ароматические соединения адсорбируются слабее бензола [23]. Малое удерживание бензойной кислоты характерно для всех адсорбентов. Слабая адсорбция фенола наблюдается для всех углеродных сорбентов. Сильное удерживание на углеродных сорбентах обнаружено для метилбензоата и бензальдегида. Однако сделать количественную оценку полученных данных пока трудно, анализ табл. 3 указывает на существенное различие свойств поверхности углеродных сорбентов, обусловленное, по-видимому, примесными центрами, избирательно влияющими на адсорбцию ароматических соединений с различными функциональными группами. Аналогичное заключение было сделано в работах [24, 25] при анализе удерживания фенолов различными кремнеземными сорбентами.

В случае адсорбции алкилбензолов из *n*-гептана и ацетонитрила углеродными сорбентами, по-видимому, преобладает дисперсионный характер взаимодействий между молекулами адсорбатов и поверхностью углеродных сорбентов, что хорошо иллюстрирует пример линейных зависимостей $\lg K'$ алкилбензолов от их молярного объема для сорбента CLD, приведенный на рис. 4.

В заключение следует отметить, что углеродные сорбенты в настоящее время находят все большее применение в ВЭЖХ благодаря своим уникальным свойствам, а именно для разделения изомеров, в том числе и оптических [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berek D., Novak I. CSL Patent 221197, 1982.
2. Knox J.H., Gilbert M.T. US Patent 7939449, 1982.
3. Unger K.K. // Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 361.
4. Knox J.H., Kaur B., Millard H. // J. Chromatogr. 1986. V. 352. P. 2.
5. Eltekova N.A. // J. Chromatogr. 354(1986), 425. 1986. V. 354. P. 425.
6. Chiantore O., Novak I., Berek D. // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 638.
7. Knox J.H., Unger K.K., Muller H. // J. Liq. Chromatogr. 1983. V. 6. P. 1.
8. Knox J.H., Kaur B. // Europ. Chromatogr. News. 1987. V. 1. P. 12.
9. Knox J.H., Kaur B. // HPLC / Ed. by P.B. Brown, R.A. Hartwick. N.Y.: Wiley, 1989. P. 223.
10. Эльтекова Н.А., Берек Д., Новак И. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 2675.
11. Berek D., Novak I. // Chromatographia. 1990. V. 30. P. 582.
12. Belliardo F., Chiantore O., Berek D., Novak I. // J. Chromatogr. 1990. V. 506. P. 371.
13. Unger K.K., Trudinger U. // HPLC / Ed. by P.B. Brown, R.A. Hartwick. N.Y.: J. Wiley, 1989.
14. Unger K.K. // Chromatography Technique / Ed. by K.K. Unger. N.Y.: M. Dekker, 1990.
15. Eltekova N.A., Eltekov Yu.A. // Chromatographia. 1989. V. 27. P. 633.
16. Киселев А.В., Пошкус О.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. Л.: Химия, 1986. С. 237.
17. Soczewinski E. // Anal. Chem. 1969. V. 41. P. 179.
18. Snyder L.R. // J. Chromatogr. 1983. V. 255. P. 3.
19. Horvarth Cs., Melander W. // Ibid. 1977. V. 15. P. 125.
20. Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 1836.
21. Eltekov Yu.A., Kasakevitch Yu.V. // Chromatographia. 1986. V. 22. P. 73.
22. Воробьева Л.Д., Эльтеков Ю.А., Казакевич Ю.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2771.
23. Bakalyar S.P., McIlwrick R., Roggendorf E. // J. Chromatogr. 1977. V. 142. P. 353.
24. Engelhardt H., Muller H. // Ibid. 1981. V. 218. P. 3.
25. Gehg Y., Guo L., Chang J. // Ibid. 1990. V. 507. P. 1.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНКУРИРУЮЩЕГО ИОНА КАДМИЯ**

© 1993 г. О. В. Харитонов, Э. А. Чувелева, Л. А. Фирсова

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 28.10.92 г.

Предложен способ разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) с использованием метода вытеснительной комплексообразовательной хроматографии с введением разделяющего иона кадмия. Показано, что ион кадмия является “подвижным” разделяющим ионом, занимающим на колонке определенное положение в зависимости от количества лимонной кислоты в растворе диэтилентриаминтетрауксусной кислоты (ДТПА), что позволяет осуществлять полное разделение любой пары РЗЭ.

Метод катионообменной вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (КВКХ) используется для разделения и выделения стабильных и радиоактивных редкоземельных элементов (РЗЭ) [1 - 4]. При этом элементы вымываются зонами, перекрывающимися друг друга (рис. 1). Повышение эффективности разделения РЗЭ можно осуществить с применением разделяющего иона, который в процессе элюирования занимает промежуточное положение между зонами разделяемых элементов, изолируя их друг от друга.

В литературе [5, 6] имеются сведения об использовании разделяющих ионов применительно к разделению РЗЭ. Автор [5] использовал в качестве разделяющих ионы цветных металлов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} при разделении РЗЭ раствором этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЭДТА), исходя при этом только из значений констант устойчивости комплексных соединений для этих элементов, и предложил

внедрение ионов Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} между празеодимом и церием, а ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} между эрбием и иттербием. Однако автор обнаружил несоответствие между рядами вымывания и устойчивостью комплексных соединений. Так, внедрение ионов Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} распространяется на область самарий–европий–гадолиний, в то время как внедрения ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} не происходит, так как они вымываются перед РЗЭ. При добавлении ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} степень разделения самария–неодима и неодима–празеодима является полной.

Авторы [6] отметили, что введение в исходную смесь иона Cd^{2+} дает хороший эффект разделения самария и неодима с помощью нитрилотриуксусной кислоты (НТА). Однако указанный способ не нашел широкого применения из-за отсутствия теоретических разработок этого метода.

Нами разработан расчетный метод подбора условий разделения (состав элюента, его концентрация и значение pH, вид разделяющего и удерживающего ионов и т.д.), дающий возможность целенаправленного изменения сродства к смоле разновалентных элементов.

Таблица 1. Данные расчета критериальных коэффициентов разделения РЗЭ–кадмий

Элемент	α	I	II	III
Ho	$\alpha(0)$	2.83	0.39	2.48×10^{-2}
	$\alpha(\text{max})$	8.11	7.17	6.33×10^{-2}
Eu	$\alpha(0)$	8.20	0.97	6.49×10^{-2}
	$\alpha(\text{max})$	16.50	14.25	0.13
Sm	$\alpha(0)$	9.32	1.24	7.67×10^{-2}
	$\alpha(\text{max})$	17.55	15.20	0.15
Nd	$\alpha(0)$	—	—	0.34
	$\alpha(\text{max})$	—	—	0.44

Примечание. Элюент 0.025 моль/л ДТПА, pH = 7.5; I – без добавок, II и III – в присутствии 0.0033 и 0.025 моль/л лимонной кислоты.

В основу расчета положен метод нахождения граничных критериальных коэффициентов разделения $\alpha(0)$ и $\alpha(\text{max})$, с помощью которых определяется вид изотерм сорбции РЗЭ – разделяющий ион, т.е. подбираются условия разделения, чтобы изотерма сорбции с разделяющим ионом первого из разделяемых элементов была вогнутой или S-образной, $\alpha(0) < 1$, $\alpha(\text{max}) < 1$ или $\alpha(0) < 1$ и $\alpha(\text{max}) > 1$, а второго элемента – выпуклой или σ -образной, $\alpha(0) > 1$, $\alpha(\text{max}) > 1$ или $\alpha(0) > 1$ и $\alpha(\text{max}) < 1$:

$$\alpha(0) = \frac{K_D^{\text{Me}_b} (Q/\bar{D}_p)^{n_{\text{Me}_b}-1}}{P_{\text{Me}_b}}, \quad \text{при } [\text{Me}_b] \rightarrow 0 \quad (1)$$

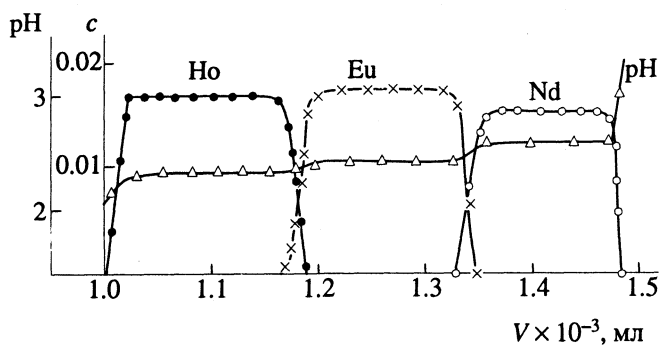


Рис. 1. Кривые вымывания гольмия, европия и неодима (c , моль/л) с катионита КУ-2 в водородной форме раствором ДТПА (0.025 моль/л).

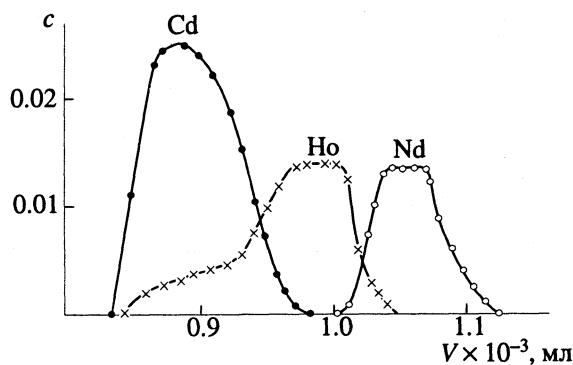


Рис. 2. Кривые вымывания гольмия и неодима с катионита КУ-2 в никелевой форме раствором ДТПА (0.025 моль/л) с введением в систему иона кадмия.

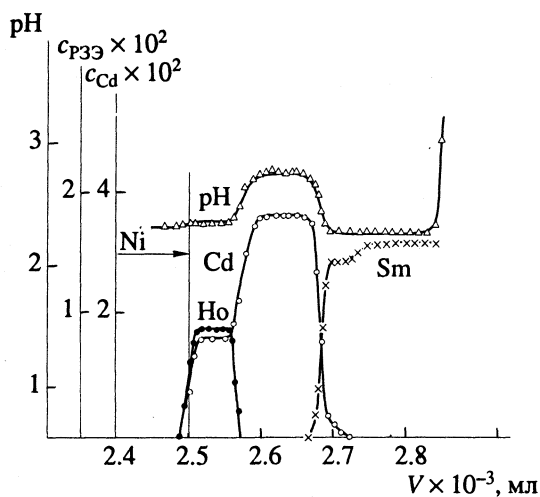


Рис. 3. Разделение гольмия и самария в присутствии иона кадмия раствором ДТПА (0.025 моль/л), содержащим 0.0033 моль/л лимонной кислоты на катионите КУ-2 в никелевой форме.

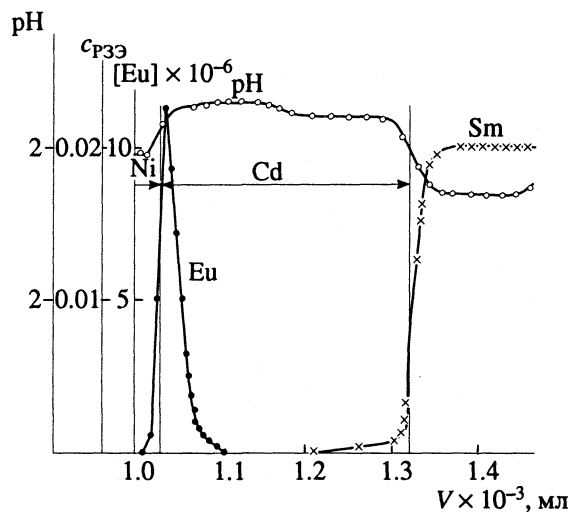


Рис. 4. Разделение европия и самария в присутствии иона кадмия ($[Eu] - \gamma$ -счет) раствором ДТПА (0.025 моль/л), содержащим 0.0041 моль/л лимонной кислоты на КУ-2 в никелевой форме.

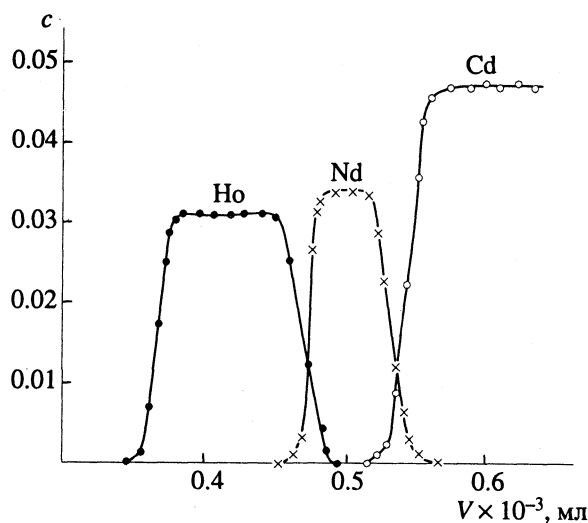


Рис. 5. Кривые вымывания гольмия и неодима с катионита КУ-2 в никелевой форме раствором ДТПА (0.025 моль/л), содержащим 0.025 моль/л лимонной кислоты, с введением в систему иона кадмия.

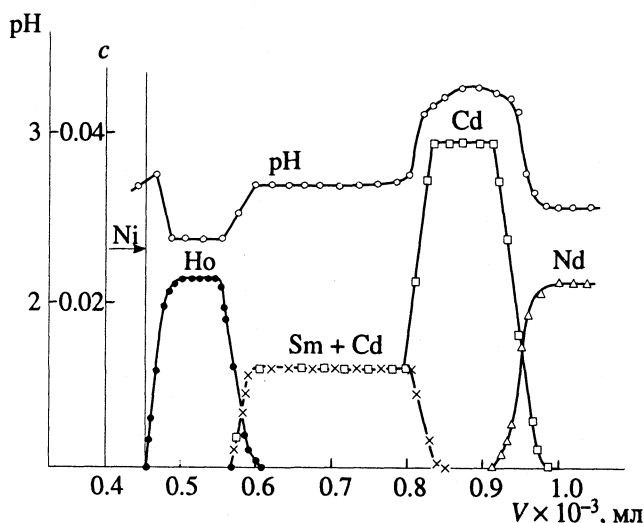


Рис. 6. Разделение гольмия, самария и неодима в присутствии иона кадмия раствором ДТПА (0.025 моль/л), содержащим 0.009 моль/л лимонной кислоты на КУ-2 в никелевой форме.

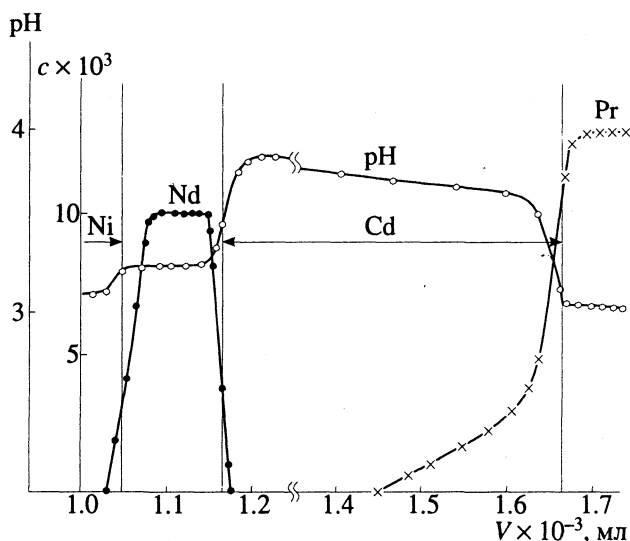


Рис. 7. Разделение неодима и празеодима в присутствии иона кадмия раствором ДТПА (0.0125 моль/л), содержащим 0.0087 моль/л лимонной кислоты на КУ-2 в никелевой форме.

$$\alpha(\max) = \frac{P_{Me_a}}{K_D^{Me_a} (Q/\tilde{D}_p)^{n_{Me_a}-1}}, \quad (2)$$

при $[Me_a] \rightarrow 0$

где Q – емкость ионита, мг-экв/г; K_D^{Me} – константа ионного обмена, (мл р-ра/мл смолы)²; $\tilde{D}_p$ – общая концентрация иона-вытеснителя, моль/л; n_{Me} – валентность металла; a, b – выделяемый и разделяющий ионы соответственно; P_{Me} – закомплексованность металла, рассчитываемая по уравнению

$$P_{Me} = ([Me] + [MeA] + 2[Me_2A] + [HMeA] + [MeA_2] + \dots) / [Me], \quad (3)$$

где $[Me]$ и т.д. – концентрации металла и его комплексов в растворе, моль/л.

Уравнения (1) и (2) получены на основе совместного решения уравнений материального баланса, электронейтральности, с использованием констант ионного обмена и комплексообразования, а также с учетом образования всех видов комплексов как в твердой фазе ионита, так и в растворе. Расчет проводился с помощью специально составленных программ на ЭВМ.

Точность расчета при этом определяется надежностью значений констант комплексообразования и ионного обмена. Поскольку в справочной литературе [7] логарифмы некоторых констант приводятся с погрешностью $\pm(0.5 - 1.0)$, то прово-

димые нами расчеты дают во многих случаях качественную картину, т.е. направление и тенденцию изменения исходных параметров, и окончательный подбор условий разделения осуществляется экспериментально.

В табл. 1 приведен расчет критериальных коэффициентов разделения РЗЭ–кадмий при изменении условий элюирования. Как следует из данных табл. 1, при элюировании раствором ДТПА (0.025 моль/л) для всех РЗЭ (от гольмия до неодима) осуществляется выпуклая изотерма сорбции: $\alpha(0) > 1$, $\alpha(\max) > 1$, и в этом случае кадмий должен вымываться перед РЗЭ (рис. 2). При добавлении к раствору ДТПА (0.025 моль/л) лимонной кислоты в количестве 0.0033 моль/л для пар Но–Cd, Eu–Cd изотерма принимает S-образную форму, $\alpha(0) < 1$, $\alpha(\max) > 1$; для пары Sm–Cd – выпуклую, $\alpha(0) > 1$, $\alpha(\max) > 1$, и в этом случае кадмий должен вымываться между гольмием и самарием или европием и самарием (рис. 3, 4). В присутствии 0.025 моль/л лимонной кислоты изотерма сорбции РЗЭ–кадмий становится вогнутой, $\alpha(0) < 1$, $\alpha(\max) < 1$, и кадмий вымывается за неодимом (рис. 5). На рис. 6 и 7 представлены данные по разделению самария и неодима, неодима и празеодима в присутствии кадмия. Как видно из приведенных данных, расчет совпадает с экспериментом, ион кадмия является “подвижным” разделяющим ионом.

Таким образом, метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии в условиях введения разделяющего иона позволяет при изменении условий эксперимента полностью разделять следующие пары элементов: Но–Sm, Eu–Sm, Sm–Nd, Nd–Pr.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wheelwright E.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. No. 10. P. 3287.
2. Назаров П.П., Шентунов В.Н., Маслова Г.Б., Чмутов К.В. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 5. С. 1161.
3. Массон Дж. // Методы разделения редкоземельных металлов. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 250 - 269.
4. Спеддинг Ф.Г., Пауэлл Дж. Е. // Редкоземельные металлы. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. С. 179 - 188.
5. Вуккери Р.К. // Там же. С. 156 - 163.
6. Фитч Ф.Т., Рэссель Д.Г. // Там же. С. 148 - 155.
7. Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. V. 1. Aminoacids. N.Y.; L.: Plenum Press, 1974.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 542.61

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С ЭКСТРАГЕНТАМИ АМИННОГО ХАРАКТЕРА

© 1993 г. В. В. Егоров, Л. В. Колешко

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск*

Поступила в редакцию 27.11.92 г.

Получены количественные характеристики взаимодействия различных классов органических кислот с экстрагентами аминного характера в фазе растворителя. Показано, что фактор кислотно-основного взаимодействия с экстрагентом в ряде случаев может оказывать доминирующее влияние на селективность экстракционного процесса, превалируя над фактором гидрофобности. Обсуждены причины различной эффективности взаимодействия кислот с экстрагентами.

Селективность экстракции органических кислот зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются их гидрофобность, проявляющаяся в значениях констант распределения молекулярных форм соответствующих кислот между фазами, и эффективность кислотно-основного взаимодействия с экстрагентом в фазе растворителя. Закономерности распределения органических веществ (в том числе и кислот) между фазами достаточно хорошо изучены и обобщены в обзорах и монографиях [1 - 3]. Особенности взаимодействия органических кислот с экстрагентами исследованы в значительно меньшей степени (некоторые сведения о константах образования ионных ассоциатов органических кислот с аминами приведены в [4 - 6]).

Целью данной работы являлось получение количественных данных, характеризующих эффективность кислотно-основного взаимодействия в органической фазе, в зависимости от природы экстрагируемой кислоты и экстрагента и выяснение роли этого фактора в экстракционной селективности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы образования комплексов аминов с кислотами определяли из зависимостей коэффициентов распределения кислот от концентрации аминов в фазе растворителя, в соответствии с уравнением

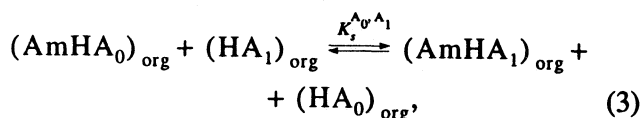
$$D = D_0(1 + c_{Am}K_{form}) \quad (1)$$

(D_0 – коэффициент распределения кислоты, определенный в тех же условиях, что и D , но в отсутствие амина, c_{Am} – избыточная концентрация

амин в фазе растворителя), либо рассчитывались по уравнению

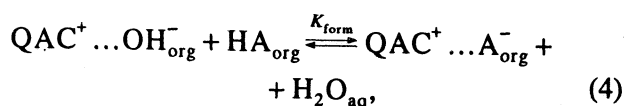
$$K_{form}^{B, A_j} = K_{form}^{B, A_0} K_s^{A_0, A_1} K_s^{A_1, A_2} \dots K_s^{A_{j-1}, A_j}, \quad (2)$$

где K_{form}^{B, A_0} – константа образования комплекса амина со стандартной кислотой A_0 , $K_s^{A_0, A_1}$ – константа равновесия процесса вытеснения кислоты A_0 из комплекса с амином кислотой A_1



остальные константы имеют аналогичный смысл. В качестве стандартной кислоты была выбрана пикриновая кислота, константы вытеснения определялись методом сдвига равновесия по результатам спектрофотометрических измерений.

Аналогичным образом, в соответствии с уравнением (2), рассчитывали константы K'_{form} , характеризующие процессы образования ионных ассоциатов из гидроокиси тринилоктадециламмония и молекулярных форм соответствующих кислот:



$$K'_{form} = K_{form}/a_{H_2O}. \quad (5)$$

Таблица 1. Значения констант распределения молекулярных форм органических кислот между водой и толуолом (P), а также экстракции их толуольными растворами триоктиламина (K_{ex}) и хлорида тринилоктадециламмония (K_{Cl}^A)

Кислота	P	K_{ex}	K_{Cl}^A
Фенол	1.65	1.5×10^{11}	1.8×10^1
4-Нитрофенол	1.0	7.9×10^8	1.8×10^3
2,4-Динитрофенол	1.75×10^2	9.2×10^8	4.6×10^5
Пикриновая	3.6×10^1	1.5×10^{11}	1.9×10^8
Энантовая	$1.6 \times 10^{1*}$	8.7×10^7	3.2×10^1
Дигексилфосфорная	$5.0 \times 10^{1*}$	8.9×10^8	5.4×10^4
Нафталинсульфо-кислота	$1.0 \times 10^{-3*}$	3.7×10^8	2.4×10^4

* Оценочные значения констант.

В качестве стандартной была выбрана пикриновая кислота. Значение $K_{form}^{B, Pic}$ рассчитывали по формуле:

$$K_{form}^{B, Pic} = \frac{K_{OH}^{Pic} K_{dis}^{Pic}}{P^{Pic} \times 10^{-14}}, \quad (6)$$

где K_{OH}^{Pic} – константа обмена пикрат-иона на гидроксил-ион, определенная методом промежуточного аниона, согласно [7], K_{dis}^{Pic} и P^{Pic} – константы диссоциации и распределения. Для некоторых кислот (фенола, 4-нитрофенола, 2,4-динитрофенола, бензойной, энантовой) значения K_{form}^i также рассчитывали из данных по анионообменной экстракции по уравнению, аналогичному (6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 сопоставлены значения констант распределения молекулярных форм некоторых органических кислот между водой и толуолом и констант их экстракции толуольными растворами триоктиламина, а также констант анионообменной экстракции раствором хлорида тринилоктадециламмония. Видно, что при экстракции кислот различных классов третичным амином, равно как и при анионообменной экстракции четвертичной аммониевой солью, фактор гидрофобности не является определяющим. Например, константа распределения энантовой кислоты между водой и толуолом примерно на 4 порядка выше константы распределения нафталинсульфо-кислоты, тогда как константа анионообменной экстракции почти на 3 порядка ниже.

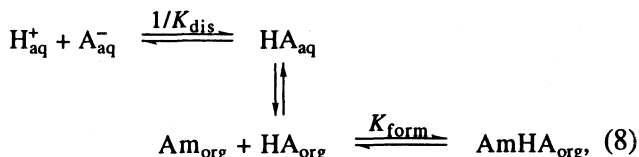
Отсутствует также корреляция между константами распределения производных фенола и

константами их экстракции с участием третичного амина или четвертичной аммониевой соли.

Полученные результаты хорошо объясняются, если учесть особенности взаимодействия экстрагируемых кислот с экстрагентами. Экстракцию кислот аминами, протекающую согласно уравнению



можно представить схемой

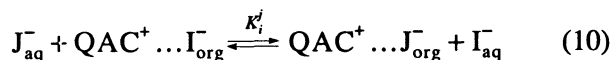


в соответствии с которой справедливо соотношение

$$K_{ex} = P \frac{K_{form}}{K_{dis}}, \quad (9)$$

где P – константа распределения молекулярной формы кислоты между фазами, K_{dis} – константа диссоциации кислоты в воде, K_{form} – константа образования комплекса амин-кислота из их молекулярных форм в фазе растворителя.

Аналогично, легко показать, что в случае анионообменной экстракции четвертичными аммониевыми солями



справедливо соотношение:

$$K_i^j = \frac{P_j (K_{form})_j (K_{dis})_i}{P_i (K_{form})_i (K_{dis})_j}, \quad (11)$$

где K_{form}^i характеризует процесс образования ионного ассоциата из гидроокиси тетраалкиламмония и молекулярной формы кислоты в фазе растворителя и определяется уравнением (5). Поскольку $a_{H_2O} = \text{const}$, то для K_{form}^i можно записать

$$K_{form}^i = \frac{[QAC^+ \dots A^-]_{org}}{[QAC^+ \dots OH^-]_{org} [HA]_{org}}. \quad (12)$$

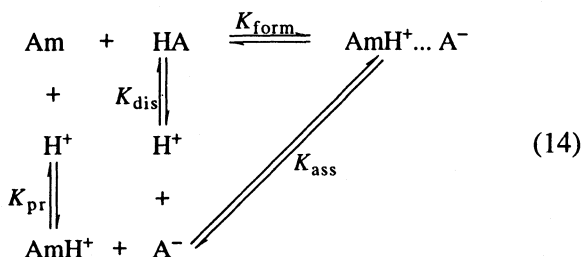
Если рассматривать обмен на какой-либо стандартный анион, то P_i , $(K_{form})_i$, $(K_{dis})_i$ – константы. Тогда уравнение (11) принимает вид, аналогичный (9):

$$K_i^j = \text{const} \times P_j \frac{(K_{form})_j}{(K_{dis})_i}. \quad (13)$$

Таким образом, как при экстракции кислот аминами, так и в случае анионообменной экстракции четвертичными аммониевыми солями константа экстракционного равновесия зависит как от константы распределения молекулярной формы

соответствующей кислоты, так и от отношения константы образования ионного ассоциата (или другого комплекса) с экстрагентом к константе диссоциации данной кислоты в водной фазе.

Рассмотрим факторы, определяющие величину K_{form} (K'_{form}). Если продуктом взаимодействия кислоты с амином является ионный ассоциат, процесс его образования можно представить схемой:



Отсюда константа образования ионного ассоциата выражается соотношением

$$K_{\text{form}} = (K_{\text{pr}})_{\text{org}} (K_{\text{dis}})_{\text{org}} (K_{\text{ass}})_{\text{org}}, \quad (15)$$

где $(K_{\text{pr}})_{\text{org}}$ – константа протонизации амина, $(K_{\text{dis}})_{\text{org}}$ – константа диссоциации кислоты, $(K_{\text{ass}})_{\text{org}}$ – константа ионной ассоциации. Все константы характеризуют соответствующие равновесия в фазе органического растворителя.

Аналогично, в случае четвертичных аммониевых оснований константа K'_{form} может быть описана уравнением

$$K'_{\text{form}} = \frac{(K_{\text{dis}}^{\text{QAC}^+ \text{OH}^-})_{\text{org}} (K_{\text{dis}}^{\text{HA}})_{\text{org}} (K_{\text{ass}})_{\text{org}}}{(K_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{org}}}, \quad (16)$$

где $K_{\text{dis}}^{\text{QAC}^+ \text{OH}^-}$ – константа диссоциации гидроокиси четвертичного аммониевого основания, $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – ионное произведение воды в фазе растворителя, остальные константы имеют тот же химический смысл, что и в уравнении (15).

Из уравнений (15), (16) следует, что при взаимодействии одного и того же экстрагента с различными кислотами различия в константах образования будут обусловлены только двумя параметрами: константами ионной ассоциации и константами диссоциации соответствующих кислот в фазе растворителя. Учитывая же то обстоятельство, что константы ионной ассоциации в фиксированном растворителе сравнительно мало зависят от природы аниона (как правило, это величины одного порядка) [8], основным фактором, обуславливающим сильное влияние природы кислот на величины K_{form} , K'_{form} , является различие констант диссоциации соответствующих кислот в фазе органического растворителя.

Из данных, приведенных на рис. 1, видно, что значения констант образования ионных ассоциатов

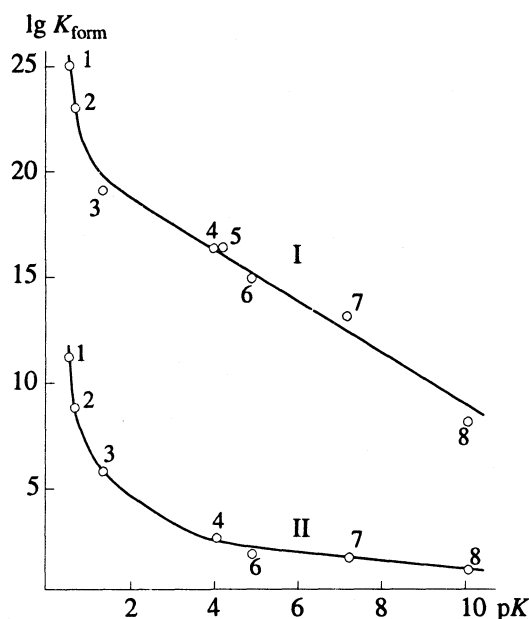


Рис. 1. Зависимости логарифма константы образования комплекса основание–кислота от силы соответствующих кислот в водной фазе: I – для гидроксида тринонилоктадециламмония, II – для триоктиламина; 1 – нафталинсульфокислота, 2 – пикриновая кислота, 3 – дигексилфосфорная кислота, 4 – 2,4-динитрофенол, 5 – бензойная кислота, 6 – энантовая кислота, 7 – 4-нитрофенол, 8 – фенол.

изученных кислот с гидроокисью тринонилоктадециламмония различаются в гораздо большей степени, чем константы диссоциации соответствующих кислот в водном растворе (например, различие величин K'_{form} гидроокиси тринонилоктадециламмония с фенолом и нафталинсульфокислотой составляет 17 порядков, в то время как сила этих кислот в водной фазе различается только на 9.5 порядка). Полученные результаты согласуются с общепринятыми представлениями о дифференциации силы кислот в апротонных органических растворителях [9]. В результате такой дифференциации, согласно уравнению (13), при прочих равных условиях по механизму ионообменной экстракции четвертичными аммониевыми солями должны лучше извлекаться более сильные кислоты, что и наблюдается в действительности.

Несколько отличная картина имеет место при экстракции кислот аминами. Для более сильных кислот (2,4-динитрофенола, дигексилфосфорной, пикриновой, нафталинсульфокислоты), образующих с триоктиламином ионные ассоциаты, дифференцирующий эффект растворителя проявляется примерно в той же степени, как и в случае ионообменной экстракции четвертичной аммониевой солью. В то же время для сравнительно слабых кислот (энантовой, 4-нитрофенола, фенола) значения K_{form} изменяются значительно мень-

ше, чем константы диссоциации соответствующих кислот. Это обусловлено тем, что данные кислоты взаимодействуют с аминами с образованием водородно-связанных комплексов [10], энергия связи в которых невелика (обычно несколько ккал/моль) и слабо зависит от природы кислоты. Другими словами, при взаимодействии с триоктиламином имеет место своеобразное нивелирование силы этих кислот в фазе органического растворителя, что сказывается на значениях соответствующих констант экстракции: при близких значениях P более высокие значения K_{ex} наблюдаются для более слабых кислот, например, для фенола по сравнению с 4-нитрофенолом.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что особенности кислотно-основного взаимодействия органических кислот с экстрагентом в фазе органического растворителя могут оказывать весьма существенное, в ряде случаев – определяющее влияние на экстракционное равновесие, и их необходимо принимать во внимание при выборе экстракционных систем для селективного выделения, концентрирования и экстракционно-фотометрического определения кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коренман И.М. Экстракция органических веществ. 2-е изд. Горький: Горьк. ун-т, 1973. 158 с.
2. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. 200 с.
3. Leo A., Hansch C., Elkins D. // Chem. Rev. 1971. V. 71. No. 6. P. 525.
4. Bayles J.W., Taylor A.F. // J. Chem. Soc. 1961. No. 1. P. 417.
5. Bayles J.W., Chetwyn A. // Ibid. 1958. No. 6. P. 2328.
6. Pearson R.G., Vogelsong D.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1038.
7. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Сорока Ж.С. // Журн. неорганической химии. 1978. Т. 23. № 6. С. 1628.
8. Kraus C.A. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 129.
9. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982. 39 с.
10. Панков А.А., Боровков В.Ю., Казанский В.Б. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 2. С. 249.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЕМКОСТИ СВИНЦОВОГО
АККУМУЛЯТОРА ОТ ПЛОТНОСТИ ТОКА РАЗРЯДА
В КВАЗИРАВНОВЕСНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

© 1993 г. М. Г. Руденко

Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 18.08.92 г.

Проведено моделирование разряда положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора в квазиравновесном приближении в условиях, когда обратной электродной реакцией можно пренебречь (ток на границе раздела электрод/раствор электролита считался постоянным). Показано, что в этом случае емкость аккумулятора лимитируется забиванием пор электрода кристаллами сульфата свинца, а не истощением серной кислоты в растворе электролита в порах. Рассчитана теоретическая зависимость емкости аккумулятора от плотности тока разряда в интервале от 18 до 125 А/м². Проведено сравнение расчетной кривой с кривой, соответствующей эмпирическому уравнению Либенова, и с экспериментальными данными.

Начиная с работ [1 - 3], описание процесса разряда свинцово-кислотного аккумулятора часто проводится в рамках макрооднородной модели. В [4] была предложена система дифференциальных уравнений для расчета численными методами характеристик разряда положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора, которая в [5] решалась в квазиравновесном приближении. В этих работах предполагалось, что на границе раздела электрод/раствор электролита одновременно поддерживаются постоянными ток и концентрация серной кислоты. Чтобы удовлетворить данному условию, ток обмена считался варьируемым параметром, не зависящим в явном виде от концентрации кислоты, но меняющимся с течением времени. Для плотностей тока до 75 А/м² изменение тока обмена мало и не влияет заметным образом на результат.

В настоящей работе рассчитываются характеристики разряда положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора в квазиравновесном приближении при условии, что на границе раздела электрод/раствор электролита поддерживается постоянный ток. Для скорости электрохимической реакции использовалось уравнение фольмеровского типа, причем ток обмена явным образом зависел от концентрации кислоты [6]. Рассчитана теоретическая зависимость емкости от плотности тока разряда от 18 до 125 А/м² при условии, что емкость лимитируется забиванием пор на поверхности электрода кристаллами PbSO₄. Результаты показывают хорошее соответствие с экспериментальными данными [7] и кривой, рассчитанной по уравнению Либенова.

Система уравнений для процесса разряда положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора в квазиравновесном приближении с учетом потенциала твердой фазы. Транспортные процессы в растворе электролита в порах в квазиравновесном состоянии описываются следующими уравнениями [5]:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{D_0}{D_{ef}} f(3 - 2t_1) i; \quad (1)$$

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial z} = -\frac{1}{(\kappa_{ef}/\kappa_0) A} (i + b \frac{\partial C}{\partial z}). \quad (2)$$

Здесь введены безразмерные величины

$$z = x/L, \quad C = c/c_{sol}, \quad i = i_2/I, \quad A = \kappa_0 RT/ILF,$$

$$\phi_2 = F\phi'_2/RT, \quad b = F(D_1 - D_2)_{ef} c_{sol}/IL, \quad f = IL/FD_0 c_{sol},$$

где L – половина толщины электродной пластины, м; c_{sol} – начальная концентрация серной кислоты, кмоль/м³; D_0 – бинарный коэффициент диффузии в свободном растворе электролита при начальных условиях, м²/с; I – габаритная плотность тока разряда, А/м²; κ_0 – коэффициент проводимости электролита при начальных условиях, Ом⁻¹ м⁻¹; R – универсальная газовая постоянная, Дж/кмоль К; T – температура, К; F – постоянная Фарадея, А с/кг-экв; $D_{1,2}$ – коэффициенты диффузии ионов H⁺ и HSO₄⁻, м²/с; t_1 – число переноса ионов водорода; ϕ'_2 – потенциал раствора электролита в порах, В.

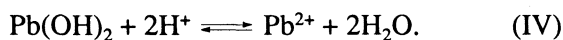
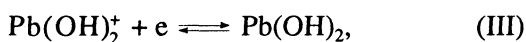
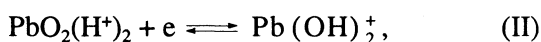
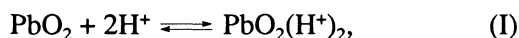
Эффективные коэффициенты диффузии и проводимости зависят от пористости и локальной концентрации серной кислоты.

Уравнение (1) является уравнением материального баланса, а уравнение (2) представляет собой закон Ома для раствора электролита в порах. Уравнения (1) и (2) справедливы для бинарного раствора электролита, в котором кислота полностью диссоциирована на ионы H^+ и HSO_4^- . Тогда можно считать, что

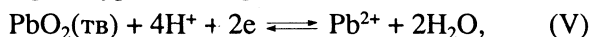
$$c_{H^+} = c_{HSO_4^-} = c,$$

где c – концентрация серной кислоты в растворе, кмоль/м³; c_A – концентрация иона А в растворе, кмоль/м³. Данное условие справедливо при концентрациях H_2SO_4 выше 0.05 М [4].

Уравнение скорости электрохимической реакции определяется моделью электрохимического процесса. В соответствии с [6, 8], будем считать, что на положительном электроде свинцово-кислотного аккумулятора протекают следующие реакции:



Суммарное уравнение реакции:



реакция осаждения сульфата свинца:



В предположении, что реакция (II) является лимитирующей стадией, для скорости реакции можно получить выражение [6]:

$$\frac{\partial i_2}{\partial x} = S_a i_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta' \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta' \right) \right\}, \quad (3')$$

$$i_0 = i_0^{\text{ref}} \left(\frac{c_{Pb^{2+}}}{c_{Pb^{2+}}^{\text{ref}}} \right)^{\beta_2/2} \left(\frac{c_{H_2O}}{c_{H_2O}^{\text{ref}}} \right)^{\beta_2} \left(\frac{c_{H^+}}{c_{H^+}^{\text{ref}}} \right)^{2(1-\beta_2)}$$

Здесь i_2 – поверхностная плотность тока в растворе, А/м²; S_a – площадь активной поверхности на единицу объема электрода, м²/м³; i_0 – плотность тока обмена, А/м²; i_0^{ref} – плотность тока обмена при начальной концентрации кислоты, А/м²; α_a и α_c – анодный и катодный коэффициент переноса соответственно; η' – перенапряжение, В; c_A – концентрация частиц А, кмоль/м³; c_A^{ref} – концентрация частиц А, соответствующая току обмена i_0^{ref} , кмоль/м³; β_2 – фактор симметрии реакции (II); $\alpha_a = 2 - \beta_2$; $\alpha_c = \beta_2$.

Если перенапряжение (а следовательно, и габаритная плотность тока) достаточно велико

(т.е. $|\eta'| \gg RT/2F$), членом, соответствующим обратной реакции, в уравнении (3') можно пренебречь и данное уравнение примет вид

$$\frac{\partial i_2}{\partial x} = -S_a i_0 \exp \left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta' \right).$$

Будем считать, что концентрация ионов Pb^{2+} равна равновесной, а изменение концентрации воды в процессе разряда незначительно влияет на ток обмена. Тогда в безразмерных переменных уравнение (3') примет вид

$$\frac{\partial i}{\partial z} = g \left(1 - \frac{X}{X_{\max}} \right) C^{2(1-\beta_2)} [\exp(\alpha_a \eta) - \exp(-\alpha_c \eta)].$$

Здесь $\eta = F\eta'/RT$, $g = S_0 i_0^{\text{ref}} L/I$, $X = X(z)$ – локальная степень разряда электрода. Множитель $(1 - X/X_{\max})$ отражает тот факт, что реакция заканчивается раньше, чем PbO_2 полностью перейдет в $PbSO_4$ (т.е. при $X(z) = 1$), поскольку диффузия в глубь зерна, покрытого слоем малорастворимого $PbSO_4$, сильно затруднена. Поэтому реакция закончится при выполнении условия $X(z) = X_{\max}$, $X_{\max} < 1$.

При условии, что обратной реакцией можно пренебречь, получаем уравнение

$$\frac{\partial i}{\partial z} = -g \left(1 - \frac{X}{X_{\max}} \right) C^{2(1-\beta_2)} \exp(-\alpha_c \eta). \quad (3'')$$

Перенапряжение вычислялось по формуле

$$\eta' = \phi'_1 - \phi'_2 - \Delta U_{PbO_2},$$

где ϕ'_1 – потенциал твердой фазы, В; ΔU_{PbO_2} – равновесный потенциал, В. Для вычисления равновесного потенциала использовалась эмпирическая формула [9]:

$$\Delta U_{PbO_2} = 1.9228 + 0.147519 \lg m + 0.063552 \lg^2 m + 0.073772 \lg^3 m + 0.033612 \lg^4 m,$$

$$m = 1.00322 \times 10^3 c + 3.55 \times 10^4 c^2 + 2.17 \times 10^6 c^3 + 2.06 \times 10^8 c^4.$$

Здесь m – моляльность раствора H_2SO_4 , c имеет размерность моль/см³.

Уравнение для изменения потенциала твердой фазы $\phi_1 = F\phi'_1/RT$ имеет вид

$$\partial \phi_1 / \partial z = \gamma(i - 1), \quad (4)$$

где $\gamma = FLI/RT\sigma_{ef}$, σ_{ef} – проводимость твердой фазы, Ом⁻¹ м⁻¹; причем эффективная проводимость твердой фазы зависит от пористости.

Уравнения (1), (2), (3''), (4) составляют систему уравнений для описания процесса разряда положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора в квазиравновесном состоянии при условии, что анодной реакцией можно пренебречь.

Граничные условия:

$$\text{при } z = 0 \quad \partial C / \partial z = 0, \quad i = 0, \quad \eta = 0, \quad (5)$$

$$\text{при } z = 1 \quad i = 1. \quad (6)$$

Равенство нулю градиента концентрации, тока и перенапряжения вытекает из условий симметрии. Заметим, что при выполнении условия $i(0) = 0$, согласно уравнению (1) автоматически следует

выполнение условия $\frac{\partial C}{\partial z}(0) = 0$. Условие (6) соответствует постоянному току на границе раздела электрод/раствор электролита.

Зависимость коэффициентов диффузии и проводимости от пористости и локальной концентрации электролита вычислялась аналогично [10]. Определялась также зависимость от пористости проводимости твердой фазы по формуле:

$$\sigma_{ef} = (\epsilon/\epsilon_0)^{ex1} \sigma_{PbO_2},$$

где σ_{PbO_2} – начальная проводимость твердой фазы, $\text{Om}^{-1} \text{ м}^{-1}$; $ex1 \approx 0.5$. Алгоритм решения также описан в [10], при этом для вычисления распределения концентрации кислоты в центре электродной пластины c_0 вместо $w(1) = \frac{\partial C}{\partial c_0}(1)$ ис-

пользуется $v(1) = \frac{\partial i}{\partial c_0}(1)$. Критерием окончания разряда считалось забивание устья пор кристаллами $PbSO_4$, т.е. выполнение условия $X(1) = 0.99X_{\max}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Численное решение системы уравнений (1) - (4) с граничными условиями (5), (6) показывает, что в начальной стадии разряда характеристики электроодного процесса ведут себя как и в условиях постоянства концентрации серной кислоты на границе раздела электрод/раствор электролита: скорость электродной реакции, а также абсолютное значение перенапряжения увеличиваются от центра к поверхности электрода. Вследствие этого в начале разряда образование сульфата свинца вблизи поверхности электрода происходит более быстро, чем во внутренних слоях.

По мере забивания пор кристаллами $PbSO_4$ скорость реакции вблизи поверхности электрода, согласно уравнению (3"), уменьшается, и максимум в распределении плотности тока по мере протекания разряда перемещается в более глубоко лежащие слои электродной пластины (рис. 1).

Расчеты показывают, что с течением времени локальная концентрация кислоты после периода начального спада может начать повышаться. Это явление объясняется уравнением (3"): увеличение концентрации $PbSO_4$ (т.е. степени разряда) замедляет скорость реакции; в то же время поскольку

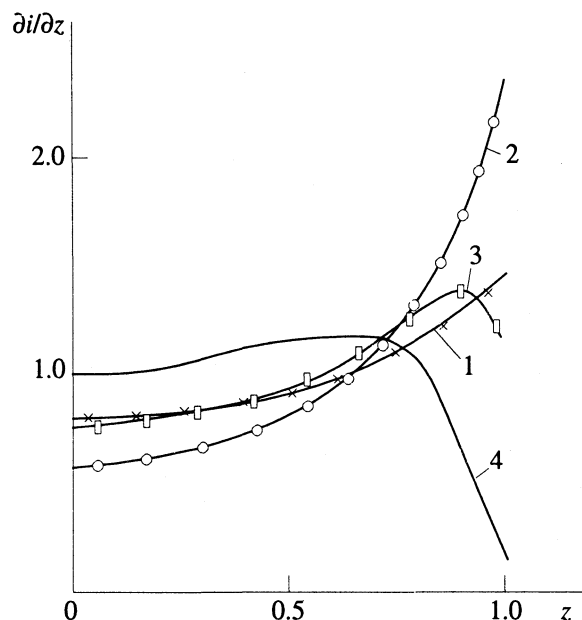


Рис. 1. Распределение скорости реакции в процессе разряда положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора. Параметры разряда: $I = -75 \text{ A/м}^2$, $L = 0.875 \text{ мм}$, $i_0^{ref} = 0.023 \text{ A/м}^2$: 1 – в начале разряда, 2 – через 52 мин, 3 – через 209 мин, 4 – в конце разряда.

ток на границе раздела фиксирован, суммарная скорость реакции должна оставаться постоянной, что и приводит к увеличению концентрации кислоты внутри электродной пластины. Сохранение постоянной суммарной скорости реакции может достигаться повышением концентрации кислоты и увеличением абсолютного значения потенциала. Однако в рамках данной модели преобладает первый механизм, поскольку проводимость твердой фазы настолько велика, что потенциал ϕ_1 на несколько, порядков меньше потенциала раствора ϕ_2 , который, в свою очередь, определяется локальной концентрацией кислоты в растворе.

Таким образом, если разряд является квазиравновесным, емкость положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора лимитируется забиванием пор кристаллами $PbSO_4$, а не истощением электролита в порах электрода.

На рис. 2 показана рассчитанная в рамках данной модели теоретическая зависимость емкости свинцово-кислотного аккумулятора от плотности тока разряда (предполагается, что емкость аккумулятора лимитируется, в основном, процессами на положительном электроде) для следующих условий разряда: $i_0^{ref} = 0.023 \text{ A/м}^2$, $X_{\max} = 0.65$, $L = 0.875 \text{ мм}$, размеры пластины $122 \times 144 \text{ мм}$. Критерием окончания разряда является выполнение условия $X(1) = 0.99X_{\max}$. Расчетная кривая находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными [7] и с кривой, рассчитанной

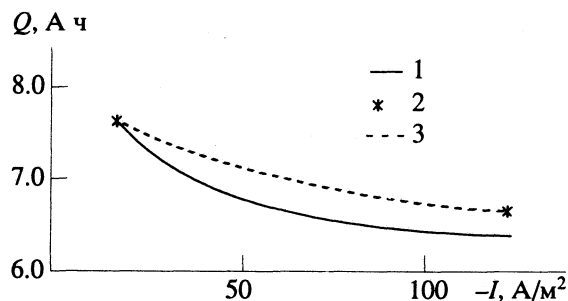


Рис. 2. Зависимость емкости свинцово-кислотного аккумулятора от плотности тока разряда: 1 – расчетные данные, 2 – экспериментальные точки [7], кривая 3 соответствует уравнению Либенова.

по уравнению Либенова, исходя из этих данных, хотя расчеты показывают, что при плотностях тока, превышающих -75 A/m^2 , в конце разряда происходит нарушение условий квазиравновесия, поскольку для протекания квазиравновесного разряда требуются концентрации электролита, несколько превышающие исходную.

Автор выражает благодарность С.Ф. Бурлацкому за обсуждение результатов и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Micka K., Roušar I. // *Electrochim. Acta*. 1973. V. 18. P. 629.
2. Micka K., Roušar I. // *Ibid.* 1974. V. 19. P. 499.
3. Micka K., Roušar I. // *Ibid.* 1976. V. 21. P. 599.
4. Simonsson D. // *J. Appl. Electrochem.* 1973. V. 3. P. 261.
5. Simonsson D. // *Ibid.* 1974. V. 4. P. 109.
6. Bernardi D.M. // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. P. 1670.
7. Wales C.P., Simon A.C. // *Ibid.* 1981. V. 128. P. 2512.
8. Hampson N.A., Jones P.C., Phillips R.E. // *Can. J. Chem.* 1968. V. 46. P. 1325.
9. Nguyen T.V., White R.E., Gu H. // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. P. 2998.
10. Руденко М.Г. // *Журн. физ. химии*. 1993. Т. 67. № 8.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 546.571.386

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТЕТРААЗАПОРФИРИНОВ

© 1993 г. О. Г. Хелевина, Н. В. Чиждова, Б. Д. Березин

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию 10.08.92 г.

Исследована устойчивость тетраазпорфиринов и их комплексов к действию УФ-излучения в хлорбензоле, бензоле, уксусной кислоте при 20°C. Установлено фотосенсибилизирующее действие хлорбензола в реакции фотодеструкции. Показано влияние строения лиганда тетраазпорфирина и природы металла на скорость фотохимической деструкции макроцикла.

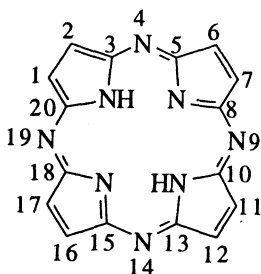
Порфирины и их комплексы широко используются в качестве пигментов и красителей в лакокрасочной, текстильной, полиграфической и других отраслях промышленности [1]. Фотохимическая устойчивость – важнейшее свойство любого красителя и пигмента. Количественное исследование фотохимической устойчивости хлорофиллов *a* и *b* (H₂Хл) и их комплексов проведено в работе [2].

В данной работе впервые исследована устойчивость тетраазпорфиринов в растворах к действию УФ-излучения в интервале длин волн 220 - 400 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраазпорфирины и их комплексы металлов синтезировали по методам [3 - 6]. Идентификацию и степень чистоты контролировали спектрофотометрически по положению полос поглощения (λ , нм) в электронных спектрах поглощения (ЭСП) и значениям молярных коэффициентов поглощения.

В работе исследовали I – тетраазпорфин (H₂ТАП), II – октафенилтетраазпорфин (H₂ТАП(C₆H₅)₈), III – тетра(тетраметилен)тетраазпорфин (H₂ТАП(C₄H₈)₄), IV – 2,7,12,17-тетрабромтетраазпорфин (H₂ТАП(Br)₄), V – окта(*n*-бромфенил)тетраазпорфин (H₂ТАП(C₆H₄Br)₈).



(I)

Вследствие ограниченной растворимости соединений в большинстве органических растворителей в качестве растворителей использовали бензол,

хлорбензол и уксусная кислота. Очистку растворителей осуществляли по методикам [7].

Изучение фотохимической устойчивости проводили на установке, представляющей собой комплект из четырех ламп ДРТ-400 как источников УФ-излучения. Определение величин энергетической экспозиции УФ-излучения и его мощности производили с помощью дозиметра-актинометра ДАУ-81.

Концентрации тетраазпорфиринов в начале эксперимента и после облучения определяли спектрофотометрически [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В бензоле и уксусной кислоте фотохимическая деструкция соединений сопровождается только уменьшением интенсивности полос поглощения в ЭСП (рис. 1). В хлорбензоле у тетраазпорфиринов под воздействием УФ-излучения появляется новая полоса в длинноволновой области ЭСП, положение которой (660 - 690 нм) определяется структурой порфирина (рис. 2). В процессе деструкции происходит снижение интенсивности всех полос (в том числе и новой) поглощения. Конечные продукты деструкции бесцветны.

Литературные данные свидетельствуют о том, что фотохимическая деструкция сложных органических молекул в растворе обычно связана с их окислением [9]. Лимитирующей стадией реакции является взаимодействие возбужденной молекулы с кислородом, находящимся в растворе, в результате которого образующийся катион-радикал порфирина подвергается сравнительно быстрому расщеплению до бесцветных продуктов [10].

Реакция фотодеструкции тетраазпорфиринов имеет первый порядок по порфирину:

$$-d[H_2\Pi]/d\tau = k_v^* [H_2\Pi].$$

Нами определены константы скорости фотодеструкции (k_v^*) в ледяной уксусной кислоте, бензоле

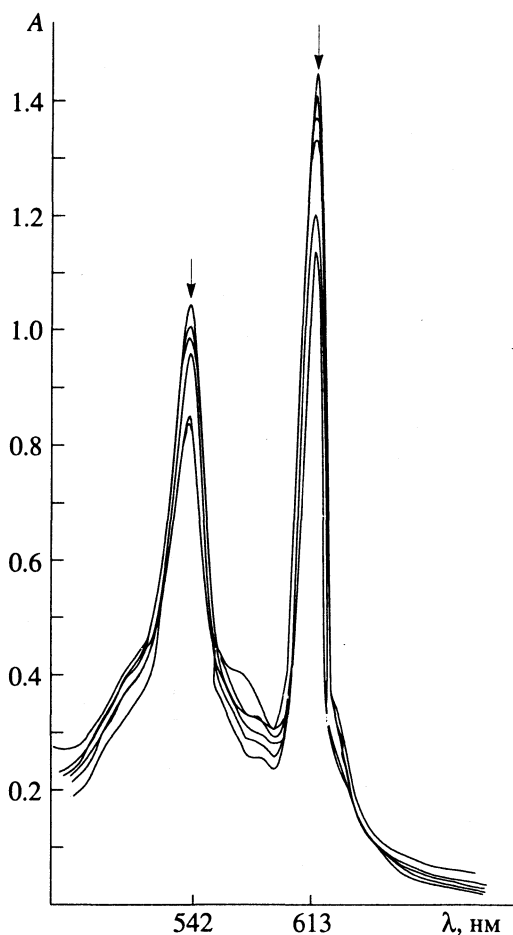


Рис. 1. Изменение ЭСП H_2TAP в уксусной кислоте под действием УФ-излучения.

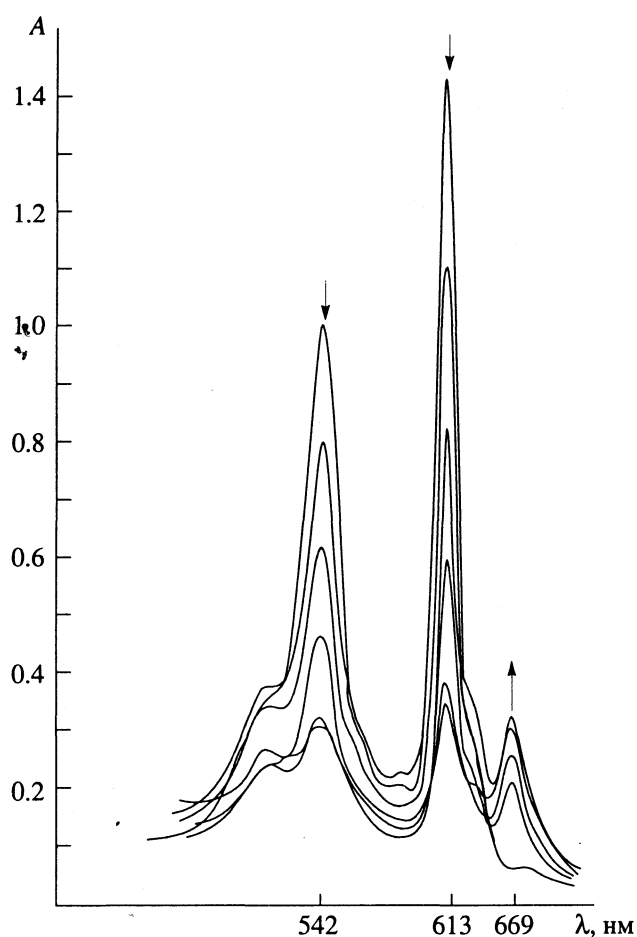


Рис. 2. Изменение ЭСП H_2TAP в хлорбензоле под действием УФ-излучения.

и хлорбензоле при 20°C. Значения $k_v^* \times 10^4, s^{-1}$, для бензола и хлорбензола приведены ниже:

Соединение	I	II	III	IV	V
Бензол	8.39 ± 0.35	5.05 ± 0.29	34.5 ± 1.3	1.34 ± 0.08	—
Хлорбензол	43.7 ± 1.7	37.2 ± 1.8	175 ± 9	6.52 ± 0.31	20.9 ± 1.1

В ледяной уксусной кислоте при 293 К получены следующие величины k_v^* :

Соединение	H_2TAP	$CuTAP$	$H_2Xл$
$k_v^* \times 10^4, s^{-1}$	6.27 ± 0.32	1.29 ± 0.06	30.7 ± 1.4

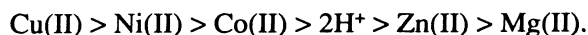
Константы скорости ($k_v^* \times 10^4, s^{-1}$) фотохимической деструкции комплексов II с металлами в хлорбензоле при 293 К равны:

Mg(II)	Zn(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
231 ± 13	174 ± 8	24.3 ± 0.9	14.1 ± 0.7	2.31 ± 0.11

На рис. 3, 4 представлены логарифмические анаморфозы кинетических кривых для растворов

тетраазапорфиринов и комплексов октафенилтетраазапорфирина в хлорбензоле. В случае I и III увеличение дозы УФ-облучения ведет к резкому уменьшению оптической плотности растворов. Введение электроноакцепторных атомов брома в молекулы I и II увеличивает их редокс-потенциал и стабилизирует порфирины по отношению к окислительной фотодеструкции. По возрастанию констант скорости фотодеструкции (k_v^*) тетраазапорфирины в хлорбензоле располагаются в ряд $IV > V > II > I > III$, совпадающий с рядом их фотохимической устойчивости в бензоле при УФ-облучении.

Координированный металл сильно изменяет фотохимическую устойчивость лиганда тетраазапорфирина. Так, комплексы металлов с II в хлорбензоле располагаются по фотохимической устойчивости в ряд



Образование ионного комплекса Mg^{2+} и умеренно ковалентного комплекса Zn^{2+} благоприятствует деструкции порфирина вследствие накопления электронной плотности в макроцикле. Об-

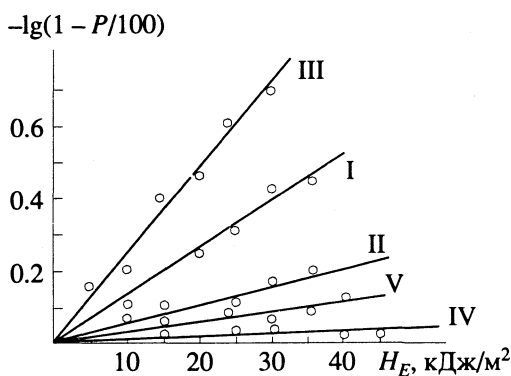


Рис. 3. Зависимости $\lg(1 - P/100)$ растворов тетраазапорфиринов в хлорбензоле от величины энергетической экспозиции H_E (P – степень прохождения реакции).

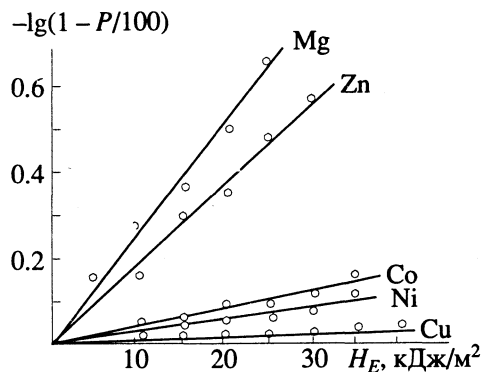
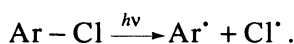


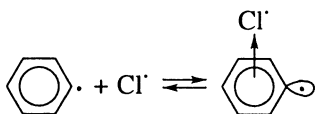
Рис. 4. Зависимости $\lg(1 - P/100)$ растворов комплексов II в хлорбензоле от величины энергетической экспозиции H_E (P – степень прохождения реакции).

разование ковалентных комплексов Cu(II) , Ni(II) и Co(II) повышает устойчивость макроцикла к УФ-облучению. Не только фотодеструкция, но и другие фотохимические свойства металлокомплексов, такие как способность к фотовосстановлению, зависят от степени ковалентного связывания металла. Ранее было показано, что ионы Mg^{2+} и Zn^{2+} также благоприятствуют фотовосстановлению октафенилтетраазапорфирина, так как, по-видимому, растет время жизни триплетного состояния. Ионы Cu^{2+} и Ni^{2+} такой способностью не обладают [11].

Скорости фотодеструкции в уксусной кислоте и бензоле практически одинаковы. Однако в хлорбензоле наблюдается увеличение скорости фотодеструкции в 6 раз для всех исследуемых соединений. Это объясняется фотосенсибилизирующим влиянием хлорбензола на процесс фотодеструкции [12]. Облучение галогензамещенных ароматических соединений в жидкой фазе приводит к гомолитическому разрыву связи углерод-галоген [13] и к образованию радикалов:



При облучении хлорбензола образующиеся радикалы рекомбинируют в клетке растворителя, давая промежуточное соединение π -хлорбензол, в котором атом хлора образует π -комплекс с фенильным радикалом:



Хлор-радикал π -хлорбензола вступает во взаимодействие с макроциклом порфирина с образованием либо комплекса с переносом заряда, либо

ион-радикальной формы, о чем и свидетельствует появление новой полосы поглощения в ЭСП тетраазапорфиринов в хлорбензоле под действием УФ-излучения (рис. 2).

Сравнение констант скорости фотодеструкции тетраазапорфирина и хлорофилла в уксусной кислоте свидетельствует о том, что тетраазазамещение в порфиринах стабилизирует макроцикл по отношению к действию УФ-облучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин Б.Д., Ениколопан Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. С. 110 - 120.
2. Березин Б.Д., Дробышева А.Н. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 2092.
3. Cook A.H., Linstead R.P. // J. Chem. Soc. 1973. P. 929.
4. Ficken G.E., Linstead R.P. // Ibid. 1952. P. 4846.
5. Linstead R.P., Whalley M. // Ibid. 1952. P. 4839.
6. Чижова Н.В. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1989. 14 с.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 519 с.
8. Хелевина О.Г., Стужин П.А., Свинова С.В., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 6. С. 1409.
9. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967, 615 с.
10. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
11. Березин Б.Д., Хелевина О.Г., Брин Г.П. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 6. С. 1490.
12. Иванов В.С. Радиационная полимеризация. Л.: Химия, 1967. С. 71 - 72.
13. Барлтроп Дж., Коил Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978. С. 349.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.7+535.37

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ C_{70} . ПИКОСЕКУНДНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ ФОТОЛИЗ

© 1993 г. И. В. Васильев, В. А. Надточенко, Н. Н. Денисов, А. С. Лобач, А. П. Моравский

Российская академия наук, Институт химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 30.11.92 г.

Приведены спектры поглощения возбужденного состояния $C_{70}(S_1-S_n$ и $T_1-T_n)$ в широком диапазоне длин волн (400 - 1150 нм), причем в районе 950 - 1050 нм обнаружен ранее не наблюдавшийся пик поглощения T_1-T_n . По кинетике изменения спектров определено характерное время интеркомбинационной конверсии $\tau(S_1-T_1)$, равное 530 ± 40 пс.

Весьма необычные сферические углеродные молекулы – фуллерены в настоящее время вызывают большой интерес во всем мире. Открытие относительно простого способа получения макроскопических количеств этих веществ [1] способствовало появлению ряда публикаций, посвященных, в частности, фотофизике и фотохимии фуллеренов [2 - 5]. Опубликованы данные о спектрах поглощения возбужденных состояний (S_1-S_n , T_1-T_n) для C_{60} и C_{70} [6 - 13], спектрах флуоресценции и фосфоресценции [5, 9, 14, 15], квантовом выходе и времени жизни синглетного S_1 и триплетного T_1 состояний [6 - 15]. Однако некоторые из этих результатов довольно противоречивы. Кроме того, практически все опубликованные спектральные данные ограничены диапазоном $350 \text{ нм} < \lambda < 850 \text{ нм}$. Спектры поглощения возбужденных фуллеренов в ближней ИК-области ранее не были изучены.

Целью настоящей работы является исследование методами пикосекундного и наносекундного фотолиза поглощения возбужденного состояния C_{70} в более широком (400 - 1150 нм) спектральном диапазоне и определение характерного времени интеркомбинационной конверсии на основании анализа кинетической зависимости полученных спектров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фуллерена был осуществлен по общепринятой методике [1], детальное описание которой приведено в [16]. После многократной очистки содержание C_{70} в образце составляло, по данным жидкостной хроматографии, не менее 99%. В качестве растворителя использовался толуол, (марки “чистый для спектрального анализа”) без дополнительной очистки.

Установка для пикосекундного фотолиза была создана на основе неодимового ($\text{Nd}^{3+} : \text{YAP}$) лазера с комбинированной (активно-пассивной) синхронизацией мод. Длина волны генератора $\lambda = 1.078$ мкм, длительность импульса 25 пс. Для возбуждения использовались вторая и третья гармоники лазерного излучения (539 и 359 нм), получаемые с помощью кристаллов KDP. Энергия импульса составляла соответственно 3 - 5 и 2 - 3 мДж, диаметр пучка в зоне контакта с образцом – 2 мм. Сравнение спектров поглощения, снятых до и после основного эксперимента, показало, что при такой интенсивности облучения деструкции C_{70} не происходит.

Измерение кинетических кривых и спектров производилось путем регистрации фотометром LF-300 излучения пикосекундного континуума, генерируемого в 30 см кювете, заполненной смесью $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O} = 50/50$. С целью уменьшения разброса значений мы брали отношение интенсивностей двух пучков, один из которых проходил через исследуемое вещество внутри зоны возбуждения, а другой вне ее.

Выбор требуемой длины волны осуществлялся монохроматором МДР-2 со сменными решетками (1200, 600, 300 штр/мм), что позволяло легко перекрывать широкий спектральный диапазон. Необходимое время задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами создавалось за счет изменения оптического пути одного из них и лимитировалось длиной подвижного столика ($\tau = 0 \dots 1200$ пс). Управление экспериментом и обработка данных контролировались персональным компьютером IBM PS/AT с помощью системы КАМАК.

Все измерения производились в 2 мм кварцевой кювете, при комнатной температуре, в аэробных условиях. Концентрация C_{70} в растворе была взята равной 6×10^{-4} М. Таким образом, оптическая плотность образца составляла приблизительно 0.7 на длине волны 539 нм и 2.4 для 359 нм. Представленные на графиках экспериментальные точки получены усреднением по 10 импульсам для кинетических кривых и по 15 импульсам для спектров.

Для наносекундного фотолиза использовали вторую и третью гармоники (532 и 355 нм) лазера $Nd^{3+} : YAG$ с длительностью импульса 12 нс. Накопление, обработка и хранение информации осуществлялись микрокомпьютером "Электроника-60" с системой КАМАК. Временное разрешение ограничивалось быстродействием буферной памяти АЦП величиной 50 нс на точку.

Эксперимент проводился в 1 см кварцевой кювете, при комнатной температуре, в анаэробных условиях, достигаемых путем циклической заморозки и откачки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Во время измерений не было замечено существенных различий в спектрах и кинетических кривых при возбуждении второй или третьей гармоникой.

На рис. 1а представлены дифференциальные спектры S_1-S_n , T_1-T_n -поглощения C_{70} , снятые непосредственно после возбуждающего импульса (кривая 1), а также при временных задержках 400 пс (кривая 2) и 1200 пс (кривая 3). На рис. 1б показан спектр при задержке 5 мкс.

Между 450 и 500 нм на всех дифференциальных спектрах наблюдается просветление образца, связанное с уменьшением населенности основного состояния C_{70} , имеющего здесь резкий пик поглощения ($\epsilon_{\max} = 1.4 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$). В диапазоне 550 - 900 нм, как видно из рис. 1а, с увеличением задержки в пикосекундной шкале времени происходит спад оптической плотности, объясняющийся наличием в этом районе широкой полосы синглетного поглощения с максимумом около 670 нм [10], тогда как в области 950 - 1050 нм обнаружен ранее не наблюдавшийся рост оптической плотности, который может быть отнесен к появлению поглощения в полосе T_1-T_n -перехода. Наличие данного пика поглощения с максимумом

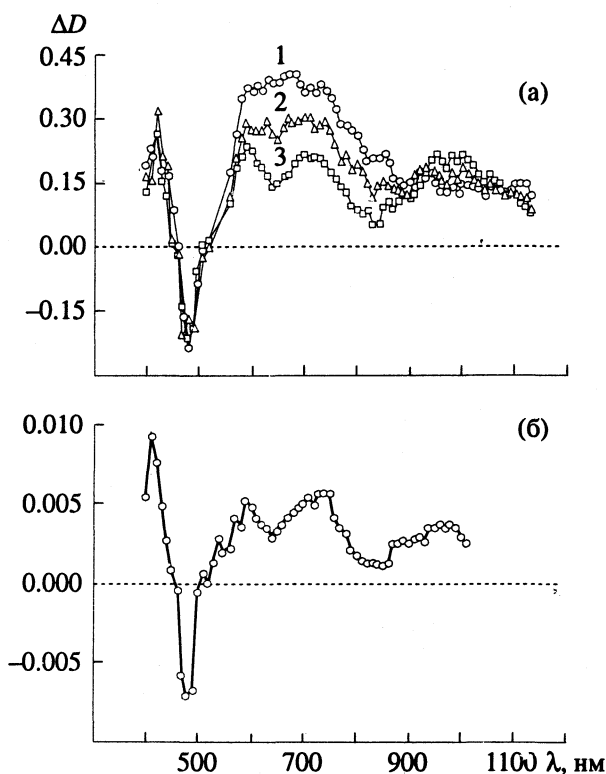


Рис. 1. Дифференциальные спектры S_1-S_n , T_1-T_n -поглощения C_{70} (р-р в толуоле, 6×10^{-4} М): 1 – сразу после возбуждающего импульса, 2 – через 400 пс, 3 – через 1.2 нс после возбуждения (а) и дифференциальный спектр T_1-T_n -поглощения C_{70} (задержка 5 мкс) (б).

вблизи 980 нм подтверждается также спектром на рис. 1б. На длине волны примерно 930 нм в пикосекундных спектрах возбужденного C_{70} расположена изобестическая точка.

В диапазоне 400 - 900 нм форма и расположение основных полос $S-S$ - и $T-T$ -переходов, а также кинетическая зависимость снятого нами спектра в основном соответствуют данным, опубликованным в работах [7, 9, 10], в одной из которых [10] было даже высказано предположение о существовании длинноволновой триплетной полосы с $\lambda_{\max} > 900$ нм. Однако в [9] сообщается о полном отсутствии $T-T$ -поглощения на длинах волн, больших 680 нм. Это противоречит результатам других статей [7, 10], а также нашим данным и, по-видимому, является следствием недостаточной чувствительности используемой авторами аппаратуры в ИК-области.

Кинетические кривые в характерных точках спектра (см. рис. 2) показывают зависимость от времени, близкую к экспоненциальной. Интерполяция их функцией $A_1 e^{-t/\tau} + A_2(1 - e^{-t/\tau})$ позволяет определить значение постоянной времени τ , которое составляет $\tau = 523 \pm 23$ пс для рис. 2а

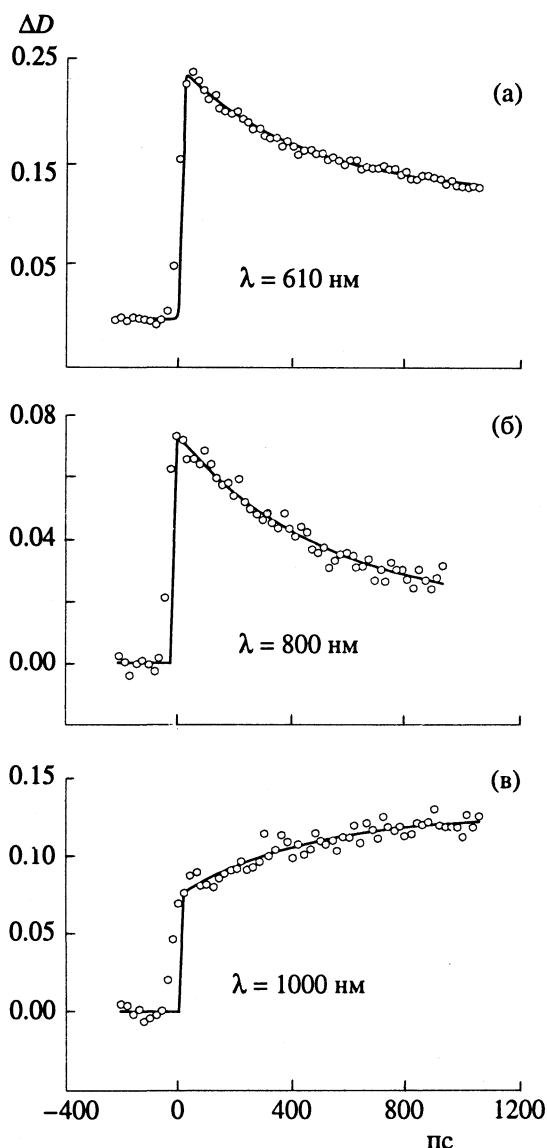


Рис. 2. Кинетика изменения оптической плотности раствора C_{70} в толуоле (6×10^{-4} M) после возбуждения лазерным импульсом (539 нм, ~3 мДж). Наилучшая интерполяция экспериментальных точек функцией $A_1 e^{-t/\tau} + A_2 (1 - e^{-t/\tau})$ показана сплошной линией. Значение постоянной времени τ составляет 523 ± 23 пс для графика (а), 489 ± 58 пс (б) и 565 ± 94 пс (в).

($\lambda = 610$ нм), $\tau = 489 \pm 58$ пс для рис. 2б ($\lambda = 800$ нм) и $\tau = 565 \pm 94$ пс для рис. 2в ($\lambda = 1000$ нм). Таким образом, значения τ для всех кинетических кривых совпадают в пределах экспериментальной ошибки.

Полученные данные можно интерпретировать в рамках обычных представлений: После возбуждения (независимо второй или третьей гармоникой) молекулы фуллерена за время, неразрешимое в наших экспериментах, релаксируют к состоянию S_1 . Наблюдаемую эволюцию спектров можно объяснить процессом интеркомбинационной конверсии S_1-T_1 . Начальный спектр на рис. 1а

определяется полосами поглощения S_1-S_n . В процессе конверсии уменьшается заселенность состояния S_1 , что приводит к падению оптической плотности в диапазоне 550 - 900 нм и появлению поглощения в полосах T_1-T_n в области 950 - 1050 нм, вследствие чего спектр принимает вид, характерный для спектра $T-T$ -поглощения в микросекундной шкале времени (рис. 1б).

В коротковолновом диапазоне ($\lambda < 550$ нм) заметных изменений спектра в пикосекундной временной шкале практически нет, так как различие коэффициентов экстинкции между полосами S_1-S_n и T_1-T_n здесь невелико, а квантовый выход интерконверсии близок к 100% [9].

Полученное из кинетических зависимостей среднее значение τ является характерным временем S_1-T_1 -перехода и составляет 530 ± 40 пс. Данная величина согласуется с результатами, приведенными в других работах: 670 пс [10], 660 пс [14], и расходится с данными [15], где $\tau \approx 115$ пс.

Следует отметить, что измеренное время интеркомбинационной конверсии C_{70} приблизительно вдвое меньше данного значения для C_{60} ($\tau = 830 \pm 190$ пс [13]). Двукратное уменьшение времени S_1-T_1 -интерконверсии при переходе от C_{60} к C_{70} подтверждается измерениями, проведенными в работах [6, 10]: $\tau(C_{60})/\tau(C_{70}) = 1.2$ нс/0.67 нс и [14]: $\tau(C_{60})/\tau(C_{70}) = 1.17$ нс/0.66 нс. В свою очередь, обе эти величины существенно меньше характерного времени S_1-T_1 -перехода для обычных ароматических соединений. Значительно большая скорость процесса интерконверсии для фуллеренов по сравнению с плоскими ароматическими молекулами может быть связана с трехмерной структурой C_{60} и C_{70} , вследствие чего возбужденное состояние здесь не является чистым $\pi\pi^*$. Это приводит к увеличению спин-орбитального взаимодействия и, соответственно, к уменьшению времени S_1-T_1 -перехода [12]. Однако вышеизложенные рассуждения не дают ответа на вопрос о причинах различия скорости интеркомбинационной конверсии в ряду самих фуллеренов, и для объяснения такого эффекта необходимы дополнительные исследования.

Все авторы, изучавшие флуоресценцию фуллеренов, отмечают аномально низкий (в особенности для C_{60}) квантовый выход этого процесса [5, 9, 14, 15]. В работе [15] указывалось, что слабая флуоресценция возбужденного состояния C_{60} обусловлена лишь малым, по причине быстрой интерконверсии, временем жизни его S_1 -уровня. Но квантовый выход флуоресценции C_{70} пример-

но на порядок выше соответствующего значения для C₆₀ (6×10^{-5} и 3.8×10^{-6} при $\lambda_{\text{exc}} = 370$ нм [5], или 8.5×10^{-4} и 2×10^{-4} при $\lambda_{\text{exc}} \cong 530$ нм [9, 14]), тогда как время S₁-T₁-интерконверсии C₇₀ почти вдвое короче. По-видимому, основной причиной низкой интенсивности флуоресценции C₆₀ является запрет излучательного S₁-S₀-перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kraschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. V. 9. P. 354.
2. Hung R.R., Grabowski J.J. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 6073.
3. O'Brien S.C., Heath J.R., Curl R.F., Smalley R.E. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 220.
4. Kato T., Kodama T., Shida T. et al. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 180. P. 446.
5. Wang Y. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 764.
6. Ebbesen T.W., Tanigaki K., Kuroshima S. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 181. P. 501.
7. Dimitrijevic N.M., Kamat P.V. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 4811.
8. Kajii Y., Nakagawa T., Suzuki S. et al. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 181. P. 100.
9. Arbogast J.W., Foote C.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 8887.
10. Tanigaki K., Ebbesen T.W., Kuroshima S. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 185. P. 189.
11. Arbogast J.W., Darmanyan A.P., Foote C.S. et al. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 11.
12. Sension R.J., Phillips C.M., Szarka A.Z. et al. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 6075.
13. Nadtochenko V.A., Vasil'ev I.V., Denisov N.N. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1993. V. 70. P. 153.
14. Kim D., Lee M. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 4429.
15. Wasielewski M.R., O'Neil M.P., Lykke K.R. // Ibid. 1991. V. 113. P. 2774.
16. Шульга Ю.М., Моравский А.П., Лобач А.С., Рубцов В.И. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. № 2. С. 137.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧАСТИЦ ЭМУЛЬСИЙ
ПЕРФТОРУГЛЕРОДОВ С СЫВОРОТКОЙ КРОВИ

© 1993 г. И. Н. Кузнецова, Н. Ш. Гохман, Ю. В. Лаврова

Санкт-Петербургский научно-исследовательский институт гематологии и переливания крови

Поступила в редакцию 02.03.92 г.

Изучено взаимодействие эмульсий перфторуглеродов (ПФУ) с сывороткой крови. Показано, что эмульсии ПФУ в определенном интервале концентраций значительно увеличивают мутность сыворотки крови в отличие от растворов эмульгатора. С учетом обнаруженных закономерностей предложены количественные критерии, которые позволяют оценивать изменение поверхностных свойств частиц эмульсий ПФУ при хранении и при варьировании состава эмульгирующей системы. Показано, что изучение предложенных параметров весьма информативно при решении вопросов биосовместимости эмульсий ПФУ с плазмой крови, а также при решении технологических вопросов повышения их стабильности.

Принято считать, что эмульсии перфторуглеродов (ПФУ), как инфузионные среды с газотранспортной функцией [1, 2], предназначены для использования вместо эритроцитов при лечении шока и кровопотери [3]. Выполнение эмульсиями ПФУ их функции – транспорта кислорода – будет во многом определяться продолжительностью циркуляции частиц в сосудистом русле. Установлено, что период полувыведения частиц эмульсий ПФУ из сосудистого русла зависит от природы поверхностно-активных веществ (ПАВ), используемых для эмульгирования ПФУ [4]. Опубликованы также материалы об изменении состава адсорбционного слоя ПАВ вокруг частиц в ходе циркуляции в сосудистом русле животных, а также о влиянии эмульсий ПФУ на состав липидов плазмы и мембран эритроцитов [5, 6]. Очевидно, протекание этих процессов связано с особенностями взаимодействия частиц эмульсий ПФУ с белками и липидами плазмы и клетками крови. Это явление в свою очередь определяется свойствами адсорбционного слоя ПАВ на поверхности частиц (состав, прочность, топография поверхности и др.), а также биосовместимостью поверх-

ности частиц с молекулярными структурами плазмы и клеток крови.

В литературе не описаны физико-химические критерии, которые позволили бы иметь количественную оценку прочности поверхностного слоя частиц ПФУ, а также их биосовместимости с кровью и ее составными частями. Поэтому в данной работе было изучено взаимодействие эмульсий ПФУ с сывороткой крови с целью выявления критериев оценки поверхностных свойств частиц этих сред.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали эмульсии на основе различных ПФУ и их смеси: перфтортрипропиламина (ПФТПА), перфтордекалина (ПФД) в смеси с перфтортрибутиламином (ПФТБА) или с перформетилциклогексилпиперидином (ПМЦП), а также смеси донорской крови с эмульсиями или эмульгатором. Эмульсии получали, диспергируя ПФУ в водном растворе эмульгатора проксанол-268 (П-268)–фосфолипиды (ФЛ) яичного желтка на гомогенизаторе высокого давления.

Таблица 1. Состав и основные физико-химические параметры исследованных эмульсий ПФУ

Серия	Состав	C_V , мл/дл	Состав эмульгатора		Размер частиц, мкм	
			П-268	ФЛ	$n \pm \Delta n$	$a \pm \Delta a$
1	ПФД : ПМЦП = 9 : 1	7.2 ± 0.01	1.5	2.0	3.80 ± 0.03	0.07 ± 0.01
2	ПФД : ПФТБА = 7 : 3	18.7 ± 0.02	4.0	–	4.27 ± 0.07	–
3*	–	–	1.5	0.3	–	–
4	ПФД : ПФТБА = 9 : 1	10.5 ± 0.01	1.5	0.3	3.44 ± 0.04	0.11 ± 0.01
5	ПФТПА	18.8 ± 0.02	4.0	–	2.89 ± 0.03	0.16 ± 0.02

* Эмульгатор.

Физико-химические параметры эмульсий ПФУ (средний диаметр частиц $\bar{d}$ (мкм), показатель преломления собственно частиц μ_{12} и их относительный показатель преломления m_{12} , содержание фторуглеродной фазы — C_V (мл/дл)) находили с помощью методов, описанных в предыдущих работах [7, 8].

Изучали оптические параметры исследуемых эмульсий (или эмульгатора), сыворотки и соответствующих смесей сыворотка-эмульсия или эмульгатор. Контролем служили соответствующие смеси сыворотки с физиологическим раствором.

Из экспериментальных значений оптической плотности (D_λ) вычисляли мутность (τ) исследуемых сред ($\tau = 2.3D_\lambda/l$, где l — длина оптического пути) и волновой экспонент $n = -\lg D_\lambda / \lg \lambda$ — характеристическую функцию метода спектрофотометрии, которая характеризует размеры частиц или агрегатов и молекулярных комплексов.

В табл. 1 приведены состав и основные физико-химические параметры исследованных эмульсий ПФУ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена логарифмическая зависимость $\lg(D/l) = f(\lg \lambda)$ для эмульсии ПФУ (серия 1), сыворотки и смесей сыворотки с эмульсией и физиологическим раствором в различных соотношениях. Отмечен линейный характер этой зависимости. Причем наклоны всех прямых не очень сильно отличаются друг от друга, что свидетельствует о сохранении (или небольшой вариации) эффективного размера глобул белков и размера частиц при их смешении. Вместе с тем, экспериментальные значения τ смесей сыворотка-эмульсия (серия 2) значительно возрастали с увеличением доли эмульсии в смеси (рис. 2) и превышали значения τ , рассчитанные по правилу аддитивности (табл. 2). При этом для смесей сыворотка-физиологический раствор экспериментальные и расчетные значения τ совпадали. Значительное увеличение параметра τ сыворотки при добавлении эмульсии по сравнению с контролем (добавление физиологического раствора) может быть связано со структурными изменениями белков сыворотки и возможным образованием связей-мостиков между частицами и белками.

О взаимодействиях в системе сыворотка-эмульсия ПФУ свидетельствует нелинейный характер зависимости τ сыворотки при увеличении содержания фторуглеродной фазы C_V эмульсии (серия 2). В отличие от сыворотки величина τ смеси физиологический раствор-эмульсия ПФУ в тех же условиях увеличивалась пропорционально C_V , т.е. подчинялась правилу аддитивности. Эти результаты еще раз подтверждают существование контактных взаимодействий между белками сыворотки и частицами эмульсий ПФУ.

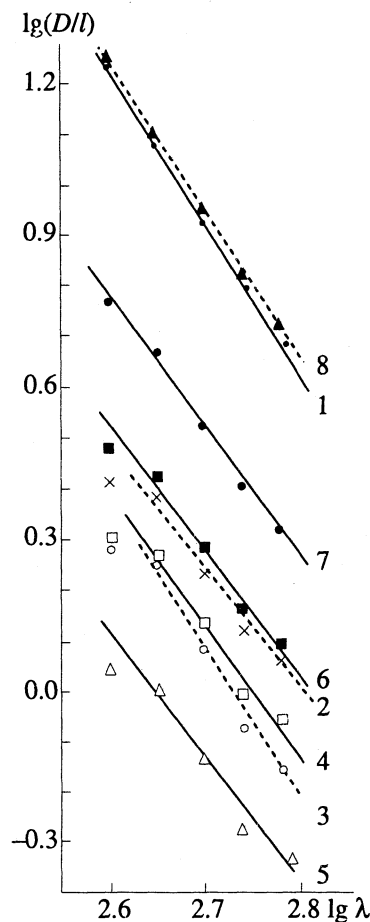


Рис. 1. Логарифмическая зависимость $\lg(D/l) = f(\lg \lambda)$ для эмульсии ПФУ (серия 1), сыворотки, смеси сыворотки с эмульсией или с физиологическим раствором в различных соотношениях: 1 — эмульсия; 2 — сыворотка; 3 — сыворотка-физиологический раствор, 1 : 0.05; 4 — то же в соотношении 1 : 0.2; 5 — то же в соотношении 1 : 0.5; 6 — сыворотка-эмульсия, 1 : 0.05; 7 — то же в соотношении 1 : 0.2; 8 — то же в соотношении 1 : 0.5.

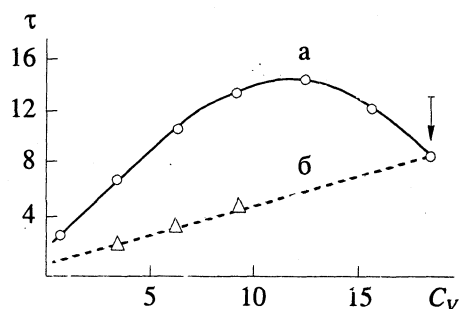


Рис. 2. Изменение мутности сыворотки (а) и физиологического раствора (б) при добавлении эмульсии ПФУ серии 2; стрелкой обозначена нативная эмульсия.

Для уточнения эмпирических закономерностей указанных взаимодействий, воспроизводимости результатов, а также для выявления оптимальных значений параметров, характеризующих этот

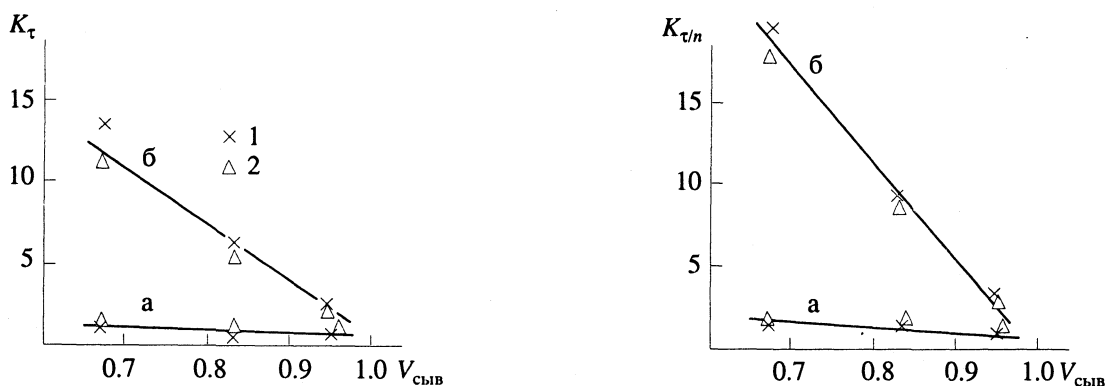


Рис. 3. Зависимость относительной мутности K_τ и приведенной относительной мутности $K_{\tau/n}$ от константы разведения сыворотки $V_{\text{сыв}}$ эмульгатором (а) и эмульсией ПФД / ПФТБА (б): 1 – сыворотка I; 2 – сыворотка II; эмульгатор – серия 3, эмульсия – серия 4.

процесс, было изучено изменение оптических параметров при смешении разных сывороток с одной и той же эмульсией и соответствующим эмульгатором. Вычисляли относительную мутность $K_\tau = \tau_1/\tau_2$, где τ_1 – мутность смеси сыворотка–эмульсия (или эмульгатор), τ_2 – мутность смеси сыворотка–физиологический раствор (контроль) при соответствующих смешениях компонентов. Чтобы нивелировать влияние вариаций размеров глобул и частиц эмульсии на величину τ , в смесях вычисляли также приведенную относительную

мутность $K_{\tau/n} = \frac{\tau_1}{n_1} / \frac{\tau_2}{n_2}$, где n_1 и n_2 – соответствующие значения волнового экспонента смесей сыворотка–эмульсия (эмульгатор) и сыворотка–физиологический раствор.

На рис. 3 представлены зависимости K_τ и $K_{\tau/n}$ от величины разведения сыворотки $V_{\text{сыв}}$. Эти зависимости носят линейный характер. Точки для двух различных сывороток при добавлении эмульсии (или эмульгатора) при одних и тех же разведениях совпадают друг с другом, что свидетельствует о воспроизводимости результатов. Добавление эмульсии (серия 4) к сыворотке вызвало резкое увеличение параметров K_τ и $K_{\tau/n}$, сходное с изменением τ в смесях сыворотка–эмульсия (табл. 2) в предыдущих опытах. При введении тех же объемов эмульгатора (серия 3) параметры K_τ и $K_{\tau/n}$ практически не менялись с увеличением разведения сыворотки. Благодаря

большому угловому коэффициенту в случае зависимости $K_{\tau/n} = f(V_{\text{сыв}})$ параметр $K_{\tau/n}$ является наиболее предпочтительным для изучения взаимодействия эмульсии с сывороткой крови.

Представляло интерес сопоставить ответную реакцию сыворотки при смешении с эмульсиями разного состава, а также разных сроков хранения. На рис. 4 представлены изменения $K_{\tau/n}$ в зависимости от содержания фторуглеродной фазы C_V в смесях сыворотка–эмульсия для эмульсий разного состава серий 4 и 5. В обоих случаях зависимость линейна. Введение фосфолипидов в состав эмульгирующей системы для ПФУ уменьшало ответную реакцию сыворотки на введение эмульсии. На рис. 5 представлено изменение параметра $K_{\tau/n}$ для эмульсии ПФТПА двух сроков хранения. Видно, что значение $K_{\tau/n}$ для эмульсии двухмесячного срока хранения резко возрастало по сравнению с той же свежеприготовленной эмульсией. При этом величины среднего диаметра частиц очень мало отличались друг от друга и составляли 0.16 ± 0.02 и 0.17 ± 0.02 мкм для указанных сроков наблюдения.

Разница в ответной реакции сыворотки на введение эмульсий ПФУ и эмульгатора может быть связана с особенностями структуры частиц эмульсий ПФУ. При одинаковой исходной концентрации ПАВ в эмульсии и эмульгаторе его распределение в объеме названных сред различно. В растворе эмульгатора молекулы ПАВ распределены равномерно. В эмульсиях эмульгатор, стабилизируя частицы, находится в основном на

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные значения τ_{500} смесей А и Б соответственно сыворотка–эмульсия (серия 2) и сыворотка–физиологический раствор (0.9% р-р NaCl) при различном разведении (1 : 0.05; 1 : 0.2; 1 : 0.5)

Смесь	1 : 0.05		1 : 0.2		1 : 0.5	
	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет
А	2.88 ± 0.08	1.86	6.78 ± 0.10	2.75	10.70 ± 0.13	3.94
Б	1.66 ± 0.05	1.41	1.46 ± 0.05	1.23	1.00 ± 0.03	0.99

их поверхности, образуя структурно-механический барьер [9]. Для эмульгированных частиц ПФУ концентрация проксанола в оболочке соответствует жидко-кристаллическому состоянию и составляет 30 - 40% [10]. Белки плазмы могут легко сорбироваться на такой поверхности. Этим объясняется значительное увеличение параметров τ , K_τ и $K_{\tau/n}$ смесей плазма-эмульсия в отличие от смесей плазма-эмульгатор.

Очевидно, введение в состав водорастворимого эмульгатора проксанола фосфолипидов, практически не растворимых ни в воде [11], ни в ПФУ [12], изменяет взаимное расположение молекул ПАВ в адсорбционном слое и топографию поверхности частиц. С этим связана разная степень изменения величины $K_{\tau/n}$ смесей сыворотка-эмульсия при одинаковой концентрации фторуглеродной фазы в сыворотке для эмульсий разного состава (серии 4 и 5).

Резкое возрастание параметра $K_{\tau/n}$ с увеличением срока хранения эмульсий может быть связано со структурными изменениями адсорбционного слоя ПАВ вокруг частиц [8] и, как следствие этого, изменением их поверхностных свойств. Изменения поверхностных свойств частиц при хранении должно отразиться на их способности к агрегации при слабом воздействии на эмульсию как на метастабильную систему. В пользу этого положения свидетельствуют результаты измерения оптических параметров исследованной эмульсии (серия 5) при хранении (табл. 3). Для свежеприготовленной эмульсии при разведении ее водой размер частиц и их показатель преломления оставались неизменными. Спустя 4 месяца хранения отмечено резкое увеличение размера частиц при разведении водой. При сохранении по-

Таблица 3. Физико-химические параметры эмульсий ПФТПА (серия 5) разных сроков хранения (А – исходная эмульсия, Б – после 4 месяцев хранения)

Разведение	C_V , мл/л	μ_{12}	m_{12}	$n \pm \Delta n$, мкм	$\bar{a} \pm \Delta \bar{a}$, мкм
Эмульсия А					
–	18.8 ± 0.8	1.294	0.96(9)	2.81 ± 0.14	0.18 ± 0.02
1 : 0.5	11.8 ± 0.5	1.292	0.96(8)	2.79 ± 0.08	0.19 ± 0.02
Эмульсия Б					
–	18.5 ± 0.9	1.287	0.96(3)	2.25 ± 0.01	0.40 ± 0.04
1 : 0.5	12.2 ± 0.6	1.289	0.96(6)	1.99 ± 0.11	1.23 ± 0.12

казателя преломления частиц увеличение среднего диаметра может быть вызвано только увеличением числа агрегатов частиц при слабом стресс-воздействии – разведении эмульсии водой.

Взаимодействие двух гетерогенных систем – плазмы и эмульсии ПФУ – это прежде всего взаимодействие поверхностей как пространственно организованных структур – глобул белка и поверхности частиц. В литературе не описаны методы и подходы, которые позволили бы количественно оценивать поверхностные свойства частиц эмульсий ПФУ при варьировании состава эмульгатора и в результате хранения. Полученные нами результаты важны при изучении механизмов взаимодействия эмульсий ПФУ с клетками крови [13]. Использование предложенного нами критерия – нахождение приведенной мутности смеси плазма-эмульсия, взятых в определенных соотношениях – позволяет достаточно просто ко-

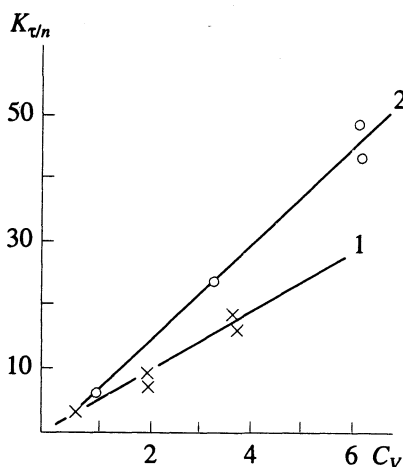


Рис. 4. Изменение $K_{\tau/n}$ сыворотки крови в зависимости от содержания фторуглеродной фазы для двух эмульсий ПФУ разного состава: 1 – эмульсия серии 4, 2 – эмульсия серии 5.

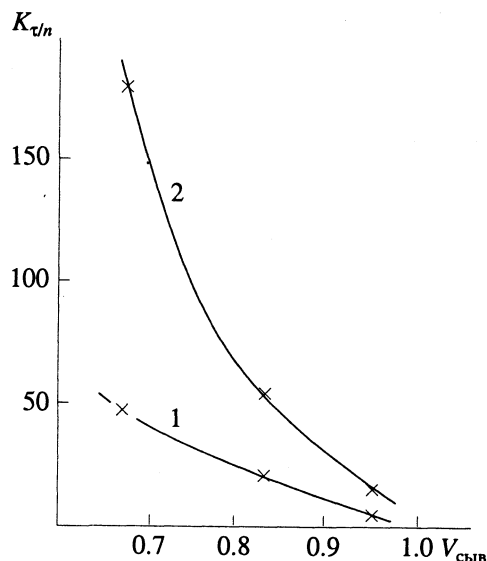


Рис. 5. Зависимости $K_{\tau/n}$ от константы разведения сыворотки ($V_{сыв}$) для эмульсии ПФТПА (серия 5) двух сроков хранения: 1 – свежеприготовленная эмульсия, 2 – эмульсия спустя 2 месяца хранения.

личественно оценивать изменение поверхностных свойств частиц и судить об их биосовместимости с плазмой. Изучение названных параметров может служить информативным тестом при решении технологических вопросов получения эффективных и стабильных препаратов на основе эмульсий ПФУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенберг Г.Я., Макаров К.Н. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1985. Т. 30. № 4. С. 387.
2. Кузнецова И.Н. // Химико-фарм. журн. 1988. Т. 32. С. 1039.
3. Ярочкин В.С., Волос О.П., Козинер В.Б. // Гематология и трансфузиология. 1991. Т. 36. № 10. С. 38.
4. Okamoto H., Yamanochi K., Jokojama K. // Chem. Pharm. Bull. 1975. V. 23. No. 7. P. 1452.
5. Терешина Е.В., Доронина Н.Н. // Гематология и трансфузиология. 1986. Т. 31. № 5. С. 30.
6. Терешина Е.В., Доронина Н.Н. // Там же. 1985. Т. 30. № 4. С. 42.
7. Кузнецова И.Н., Хайрулина А.Я., Безрукова А.Г. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 11. С. 3150.
8. Кузнецова И.Н., Лаврова Ю.В. // Там же. 1991. Т. 65. № 12. С. 3317.
9. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
10. Кузнецова И.Н., Безрукова А.Г., Лопатин В.Н., Паршин А.В. // Биофизика. 1988. Т. 33. № 1. С. 126.
11. Бергельсон Л.Д. Мембраны, молекулы, клетки. М.: Наука, 1982. 182 с.
12. Образцов В.В., Щехтман Д.Р., Склифас А.Н., Макаров К.Н. // Биохимия. 1988. Т. 53. № 4. С. 613.
13. Tuliani V.V., O'Rear E.A., Fung B.M., Sierra B.D. // J. Biomed. Mater. Res. 1988. V. 22. No. 1. P. 45.

УДК 543.422.27

ПРЯМАЯ РЕГИСТРАЦИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В КЛЕТКАХ ЭПИТЕЛИЯ ХРУСТАЛИКА И ЕГО КЛЕТОЧНЫХ КОМПОНЕНТАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМУ ОБЛУЧЕНИЮ

© 1993 г. Янкянг Шао, Емин Ху, Ке Ву, Янпо Конг

Институт радиационной медицины, Пекин, КНР

Поступила в редакцию 05.02.93 г.

Методом ЭПР изучены эпителиальные клетки хрусталика кролика и их митохондрии, подвергнутые УФ-облучению. Для исследования свободных радикалов при комнатной температуре использован спектрометр электронного парамагнитного резонанса "Bruker ESP-300", микроволновая мощность спектрометра 5 мВт, частота 9.6 ГГц. Образец эпителиальных клеток в кварцевой кювете помещали в ЭПР-резонатор и наблюдали динамику образования свободных радикалов под действием УФ-облучения. Показано, что сигнал свободных радикалов при $g = 2.0006 \pm 0.00047$ наблюдается в клетках эпителия нормального хрусталика, а в процессе УФ-облучения обнаруживается новый ЭПР-сигнал при $g = 2.0076 \pm 0.00047$. Однако этот сигнал не обнаруживается в кортикальных волокнах хрусталика, подвергнутых такому же УФ-облучению. Этот результат подтверждает, что эпителиальные клетки хрусталика более восприимчивы к образованию свободных радикалов под действием УФ-света. В выделенных при центрифугировании митохондриях эпителиальных клеток хрусталика после УФ-облучения обнаружен ЭПР-сигнал при $g = 2.0078 \pm 0.00047$, амплитуда которого увеличивалась с ростом времени УФ-облучения; сигнал исчезал, когда прекращалось облучение. Обсуждена роль эпителиальных клеток хрусталика и клеточных компонентов в возникновении УФ-индуцированной катаракты.

Известно, что фотовозбужденные состояния и образование свободных радикалов вовлечены в УФ-индуцированный катарактогенез [1 - 6]. Однако механизм его еще не ясен. В данной работе проведено сравнение способности к УФ-индуцированному образованию свободных радикалов эпителия хрусталика и кортикальных волокон, а также с помощью метода электронного парамагнитного резонанса обнаружено образование свободных радикалов в митохондриях под действием УФ-облучения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ*ЭПР-спектрометрия*

Измерения проводились при комнатной температуре с помощью ЭПР-спектрометра "Bruker ESP-300" (Германия), микроволновая мощность 5 мВт, микроволновая частота 9.6 ГГц, частота модуляции 25 кГц, обычно используемая амплитуда модуляции 1 Гс. Постоянная времени 10 мс, время сканирования 40 с, центральное магнитное поле 3415 Гс.

Источник УФ-света

В качестве источника УФ-света использовалась УФ-лампа Херауса (сделана в Германии) с полной мощностью 340 мВт. Длина волны была главным образом 360 нм (УФ-А-полоса) и 310 нм

(УФ-В-полоса). Расстояние между УФ-лампой и образцом хрусталика составляло 42 см. Плотность УФ-излучения в месте расположения образца (7.5 мВт/см) определялась измерителем мощности (модель NJ-J1).

Приготовление образца хрусталика

Кроликов Шиншилла анестезировали 5%-ным раствором Sai An Tong и извлекали глаза. После удаления роговой оболочки глаза тщательно отделяли эпителиальные слои хрусталиков. Часть эпителиальных клеток и кортикальных волокон приготавливали для непосредственных ЭПР-измерений, а часть эпителиальных клеток – для выделения клеточных компонентов. Среднее число эпителиальных клеток хрусталика кролика составляло $\sim 3.26 \times 10^5$. Два из шести кусочков эпителия хрусталика помещали в нормальный раствор при 4°C для выделения клеточных компонентов. Использовали высокоскоростные центрифуги с охлаждением (модель GL-20B и Jouan MR-14 и др.). Градиент центрифуг при 4°C составлял 1000 g для отделения клеточных ядер, 13000 g – для отделения митохондрий. Эпителиальные клетки хрусталика или клеточные компоненты помещали в кварцевую кювету и вводили в резонатор (TE 103) ЭПР-спектрометра для непосредственного обнаружения образования свободных радикалов при

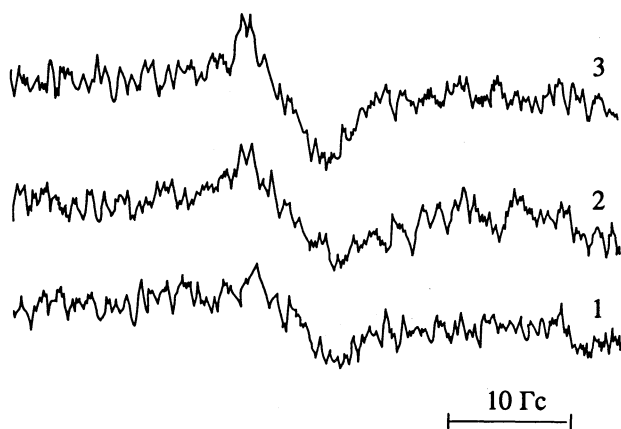


Рис. 1. ЭПР-спектры эпителия хрусталика после 1 (1), 3 (2) и 10 мин (3) УФ-облучения.

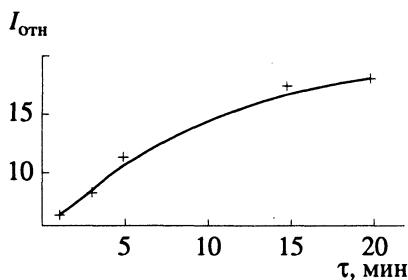


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности ЭПР-сигнала эпителия хрусталика от времени УФ-облучения.



Рис. 3. ЭПР-спектр митохондрии после 10 мин УФ-облучения.

УФ-облучении. Всего было исследовано 52 глаза кроликов Шиншилла при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Непосредственное обнаружение образования свободных радикалов в эпителиальных клетках хрусталика

Прямые ЭПР-измерения нормальных образцов хрусталика перед УФ-облучением показали, что наблюдается долгоживущий ЭПР-сигнал при $g = 2.0006 \pm 0.00047$ и в нормальном эпителиальном слое, и в кортикальных волокнах хрусталика. В процессе УФ-облучения был обнаружен новый ЭПР-сигнал при $g = 2.0076 \pm 0.00047$ в эпите-

лиальном слое хрусталика (рис. 1). Этот сигнал появляется через 1 мин после начала УФ-облучения и увеличивается с ростом времени экспозиции (1 - 10 мин), как показано на рис. 1 и 2. Сигнал исчезает, когда прекращается УФ-облучение. Однако при той же экспозиции этот специфический ЭПР-сигнал не был обнаружен в кортикальных волокнах хрусталика.

2. Непосредственное обнаружение образования свободных радикалов в митохондриях эпителиальных клеток хрусталика

После центрифугирования (13000 g) гомогената эпителиальных клеток хрусталика при 4°C образование свободных радикалов в митохондриях было обнаружено до и после УФ-облучения. Долгоживущий ЭПР-сигнал при $g = 2.00066 \pm 0.00047$ наблюдался также до УФ-облучения. После УФ-экспозиции был выявлен новый ЭПР-сигнал при $g = 2.0078 \pm 0.00047$ (рис. 3). Интенсивность ЭПР-сигнала увеличивалась с ростом времени экспозиции (1 - 10 мин), никакого дальнейшего значительного ее увеличения не было обнаружено за период облучения больше 10 мин. ЭПР-сигналы медленно ослабевают, когда прекращается УФ-возбуждение, и приблизительно через 5 мин исчезают. Никакого ЭПР-сигнала не наблюдается в супернатанте под действием УФ-света после отделения ядер и митондрий эпителиальных клеток хрусталика.

ОБСУЖДЕНИЕ

Итак, установлено образование свободных радикалов в УФ-облученных хрусталиках. Боркман [1] обнаружил ЭПР-сигнал при $g = 2.007$ в хрусталиках крысы и человека под действием УФ-облучения при 77 K и предположил, что свободные радикалы возникают в результате фотоионизации триптофановых остатков белков хрусталика. Вайтер [2] сообщил, что под действием УФ-облучения свободные радикалы с $g = 2.005$ продуцируются в бифотонном процессе, включающем триптофан как промежуточный триплет. Зависимость концентрации свободных радикалов от длины волны УФ-облучения имеет широкий пик при 310 нм. Яманиши и соавт. [3] привели данные о зависимости от длины волны и кинетике УФ-индуцированного образования свободных радикалов с $g = 2.003 \pm 0.002$ в хрусталике человека и интерпретировали кинетику образования в терминах двухкомпонентной экспоненциальной функции. Мураками [5] изучал УФ-индуцированное образование свободных радикалов (при $g = 2.004$) в хрусталике методом ЭПР и спиновых ловушек. ЭПР-спектры были подобны наблюдаемым при облучении модельного раствора, содержащего и триптофан, и цистеин. Два спиновых аддукта радикала с центральным атомом серы и протонированный аддукт сольватированного электрона были обнаружены при облучении хрусталика собаки в

присутствии спиновой ловушки ДМПО (5,5-диметил-1-пирролин-N-оксид). Однако до настоящего времени уделялось мало внимания непосредственному обнаружению образования свободных радикалов в клетках эпителия хрусталика и их компонентах.

В настоящей работе проведено сравнение способности к УФ-индуцированному образованию свободных радикалов эпителия хрусталика и кортикальных волокон. Полученные результаты показали, что перед облучением долгоживущие свободные радикалы с $g = 2.0006$ наблюдаются и в эпителиальных слоях хрусталика, и в кортикальных волокнах. После УФ-облучения появляется новый ЭПР-сигнал с $g = 2.0076$ в эпителиальном слое, интенсивность которого растет со временем экспозиции. Но специфический ЭПР-сигнал не наблюдается в кортикальных волокнах хрусталика под действием того же источника УФ-света. Отсюда следует, что эпителиальные клетки хрусталика более чувствительны к УФ-индуцированному образованию свободных радикалов. Этот результат находится в хорошем согласии с экспериментальными данными Робисона и соавт. [7]. Авторы предполагали оценить роль эпителия хрусталика в формировании сахарной катаракты и нашли, что первые выявленные аномалии, как показано электронно-микроскопическим методом, наблюдались в эпителии хрусталика (такие, как отек клетки, окружающей ядро, отклонение от нормы внутриклеточных вакуолей и т.д.). Они указали, что эпителий хрусталика играет большую роль в сахарном катарактогенезе, чем предполагалось ранее. Так как эпителий хрусталика занимает принципиальное место в механизмах регуляции, можно сделать вывод, что восприимчивость к образованию свободных радикалов может играть важную роль в УФ-индуцированном катарактогенезе.

При дальнейшем изучении образования свободных радикалов в митохондриях эпителиальных клеток были также обнаружены долгоживущий ЭПР-сигнал с $g = 2.00066 \pm 0.00047$ до УФ-облучения и новый ЭПР-сигнал с $g = 2.0076 \pm 0.00047$ – после УФ-экспозиции. Этот сигнал также увеличи-

вался со временем экспозиции и резко уменьшался после прекращения УФ-облучения. Аналогично УФ-индуцированный ЭПР-сигнал появлялся в эпителиальном слое хрусталика. При большей УФ-экспозиции образовывалось большее количество свободных радикалов, что приводило к большим повреждениям в митохондриях эпителиальных клеток хрусталика. Более того, увеличение интенсивности ЭПР-сигнала в процессе УФ-облучения также подтверждает, что эпителиальные клетки не могут быть освобождены от вредных свободных радикалов. Из этих результатов следует вывод, что инициирование свободнорадикального повреждающего механизма УФ-катаракты может происходить в основном в клеточных компонентах эпителия хрусталика.

Что касается происхождения УФ-индуцированных свободных радикалов, некоторые авторы предполагают, что они являются продуктами фотоионизации триптофана или образуются из оксидантов, как указано выше. Однако необходимо отметить, что компоненты мембранной системы или дыхательной цепи митохондрий могут быть вовлечены в процесс образования свободных радикалов под действием УФ-облучения. Следовательно, очевидно, что механизм УФ-индуцированного катарактогенеза нуждается в дальнейшем исследовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borkman R.F., Lerman S. // Exp. Eye Res. 1977. V. 25. P. 303.
2. Weiter J., Subramanian S. // Invest. Ophthalmol. Vis. Sci. 1978. V. 17 (9). P. 869.
3. Yamanishi B.S., Hacker H., Klintworth G.K. // Photochem. Photobiol. 1979. V. 30. P. 391.
4. Lohmann W., Schmehl W., Strobel J. // Exp. Eye Res. 1986. V. 43. P. 860.
5. Murakami J., Okazaki M., Shiga T. // Photochem. Photobiol. 1989. V. 49 (4). P. 465.
6. Adnley U.P., Clark B.A. // Invest. Ophthalmol. Vis. Sci. 1989. V. 30 (4). P. 706.
7. Robison W.G., Houlder N., Kinoshita J.H. // Exp. Eye Res. 1990. V. 50. P. 641.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 537.533.2; 546.31

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА НАТРИЯ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

© 1993 г. Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Архестов, Х. Б. Хоконов

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Поступила в редакцию 24.09.92 г.

Фотоэлектрическим методом Фаулера изучена температурная зависимость работы выхода электрона (РВЭ) и определен ее температурный коэффициент (ТК) для натрия высокой чистоты в интервале 90 - 450 К, охватывающем области жидкого и твердого состояний.

Показано, что политерма РВЭ натрия описывается линейным уравнением с отрицательным температурным коэффициентом 3.27×10^{-4} эВ/К; в области фазового перехода РВЭ не испытывает изломов и скачков.

Систематические исследования работы выхода электрона (РВЭ) и ее температурного коэффициента (ТК) щелочных металлов и сплавов необходимы для успешного развития теории поверхностных явлений, понимания основных механизмов влияния различных факторов на эту энергетическую характеристику поверхности, а также для решения ряда прикладных задач (разработка новых химических источников тока, различных фотоэмиссионных изделий и др. [1 - 3]).

Анализ экспериментальных результатов исследований РВЭ щелочных металлов показывает, что весьма мало данных по температурной зависимости РВЭ $\phi(T)$ как в твердом, так и в жидком состояниях [4 - 6]. Имеющиеся немногочисленные данные получены для тонких пленок, нанесенных на металлические или диэлектрические подложки при разных скоростях напыления и температурах подложек. Вследствие этого на результаты измерений РВЭ могли существенно повлиять природа и температура подложки, а для достаточно тонких пленок – и размерный эффект РВЭ [7 - 9]. Кроме того, абсолютные значения ТК РВЭ малы, а температурные интервалы, в которых проводились измерения РВЭ, узки, чем обусловлены заметная относительная погрешность и малая надежность имеющихся данных.

Исследование свойств щелочных металлов затрудняют также такие факторы, как высокая их химическая активность, большие парциальные давления паров уже при относительно низких температурах, хорошая растворимость в них большинства газов, сильное взаимодействие с конструкционными материалами и т.д. [10].

Нами начаты систематические и детальные исследования поверхностных свойств чистых щелочных металлов и их многокомпонентных растворов. В данной работе приводятся результа-

ты измерения температурного коэффициента РВЭ натрия фотоэлектрическим методом Фаулера [11] в интервале от 80 до 500 К, охватывающем достаточно широкую область твердого и жидкого состояний исследуемого металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения $\phi(T)$ проводились на образцах натрия с содержанием основного элемента 99.993% (содержание основной примеси – калия – 0.003%), с использованием специально разработанной цельнопапаянной измерительной ячейки [12]. Погрешность определения РВЭ не превышала ± 0.02 эВ.

Измерительная ячейка до заправки ее металлом подвергалась многочасовой термовакуумной обработке при 750 К в вакууме 10^{-7} Па, а после заправки щелочным металлом продолжалась общая дегазация ячейки и металла при 450 К в течение 5 - 6 ч. Затем ячейка отпайвалась от сверхвысоковакуумного поста (собранного на базе безмасляных средств откачки), устанавливалась в подвижный воздушный термостат, в котором поддерживалась необходимая температура с высокой точностью.

Измерения спектральных зависимостей фототоков при облучении поверхности исследуемых образцов монохроматическими пучками света, интенсивности которых контролировались фотомножителями, проводились высокочувствительными электрометрическими усилителями типа У5-11 и В7Э-42. Полученные данные обрабатывались на ЭВМ по программе, обеспечивающей автоматическое совмещение экспериментальных кривых спектральной зависимости фототоков с теоретической кривой Фаулера [13, 14]. Измерения проводились как при повышении, так и при понижении температуры.

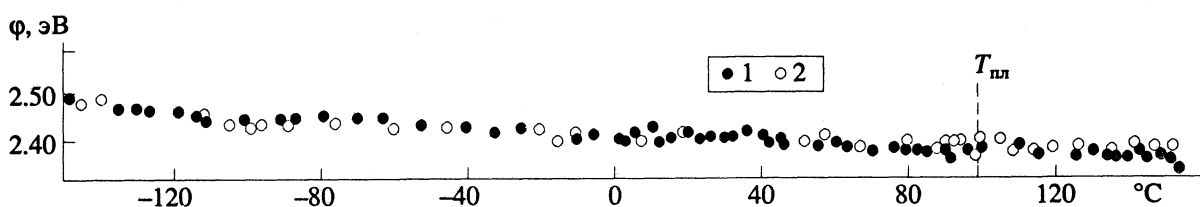


Рис. 1. Температурная зависимость работы выхода электрона натрия в твердом и жидком состояниях (наши данные) при повышении (1) и при понижении (2) температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Политерма РВЭ натрия хорошо описывается линейным уравнением

$$\varphi(T) = a - bT, \quad (1)$$

коэффициенты которого составили: $a = 2.51$ эВ; $b = 3.27 \times 10^{-4}$ эВ/К. Таким образом, в точке плавления величина РВЭ натрия оказалась равной 2.39 эВ, что находится в согласии с рекомендуемой рядом авторов [4, 15] и несколько превышает значение РВЭ поликристаллического натрия (2.35 эВ), рекомендуемое автором фундаментального справочника [5].

На рис. 1 представлена температурная зависимость РВЭ натрия. Особенно тщательно и детально изучена работа выхода электрона в области фазового перехода твердое тело–расплав в связи с известной дискуссией относительно существования скачкообразного изменения РВЭ и ее температурного коэффициента в этой области. Как видно из рис. 1, РВЭ натрия и ее ТК не обна-

руживают сколько-нибудь заметных скачков при плавлении и кристаллизации. К сожалению, в литературе нет исследований температурной зависимости РВЭ щелочных металлов в области фазового перехода твердое тело–жидкость, с которыми можно было бы сравнить наши результаты. Однако в ряде работ, в которых были измерены РВЭ щелочных металлов при отдельных температурах как в твердом, так и в жидком состояниях, отмечено, что значения РВЭ в обоих состояниях практически равны друг другу, а температурные коэффициенты (определенные по нескольким точкам) не испытывают скачка при фазовом переходе [16].

Температурный коэффициент РВЭ натрия, полученный нами, составил $d\varphi/dT = -3.27 \times 10^{-4}$ эВ/К. Это значение находится в удовлетворительном согласии с данными Кроуэлла и Армстронга ($d\varphi/dT = -5.1 \times 10^{-4}$ эВ/К), изучавших относительные температурные изменения РВЭ натрия

Таблица 1. Результаты экспериментальных исследований работы выхода электрона натрия фотоэлектрическим методом

φ, эВ	T, К	Год	Ссылка	Примечание
2.27		1951	[18]	Вакуум 10^{-6} Па; тонкие слои натрия на подложках из никеля, титана, платины, серебра и стекла
2.3 ± 0.1		1969	[19]	Тонкие пленки, напыленные в вакууме 10^{-9} Па
2.36 ± 0.02		1969	[20]	Слои натрия толщиной 40 - 50 мкм на кварцевых подложках.
2.33 ± 0.05		1970	[21]	Пленки натрия, напыленные на подложки при различных температурах; метод Фаулера
2.75		1971	[22]	По порогу фотоэффекта: пленки натрия толщиной 120.6 нм, полученные в вакууме 10^{-8} Па
2.46	300	1971	[23]	Метод Фаулера; тонкие пленки натрия на кварцевых подложках; получены при изучении размерного эффекта РВЭ
2.45 ± 0.04	293	1971	[8]	Пленки, нанесенные на охлажденные до 80 К подложки
2.38	198			Функция Фаулера не очень хорошо аппроксимирует спектральные зависимости фототоков
2.36 ± 0.02	80 - 300			Сильное уменьшение фототоков на длине волны 365 нм в области 150 - 180 К
2.38	300	1974	[15]	Метод Фаулера; массивные образцы натрия в вакууме 10^{-7} Па; РВЭ одинакова для твердого и жидкого натрия
2.30 ± 0.04	90 - 450	1979	[24]	Тонкие пленки натрия на кварцевых подложках
2.39 ± 0.02				Массивные образцы (99.99 масс. % натрия) в сверхвысоком вакууме

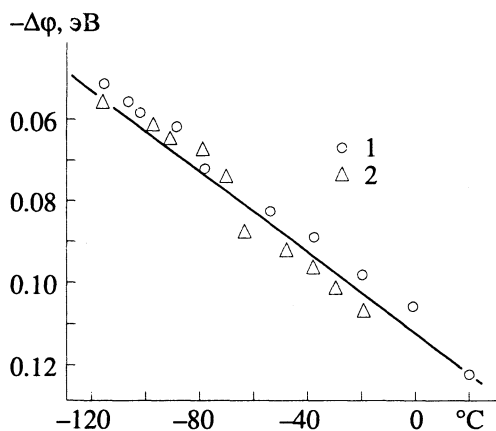


Рис. 2. Температурная зависимость работы выхода электрона натрия в твердом состоянии по данным [17] при повышении (1) и при понижении (2) температуры.

методом тормозящего поля в области твердого состояния при 153 - 270 К (10^{-7} Па) как при повышении, так и при понижении температуры (рис. 2) [17]. Других экспериментальных работ, в которых изучался коэффициент $d\phi/dT$, насколько нам известно, нет (табл. 1).

За последнее время появилось большое количество теоретических работ, в которых проводится анализ температурной зависимости РВЭ, в основном методом функционала электронной плотности с использованием модели однородного фона ("желе"), с учетом дискретности структуры кристалла в первом порядке теории возмущений и концепции псевдопотенциала, основные результаты которых сведены в табл. 2. При таком подходе работа выхода электрона $\phi(T)$ складыва-

ется из двух частей – работы выхода "желе" ϕ_g и решеточной поправки $\delta\phi(hkl)$.

Температурный коэффициент РВЭ, обусловленный тепловым расширением, для различных граней кристалла в общем случае может иметь различные знаки, хотя следует отметить, что в большинстве случаев он все же отрицателен. Для некоторых металлов более высокое абсолютное значение ТК РВЭ имеют грани с большей ретикулярной плотностью, т.е. грани с большим значением $\phi(hkl)$, тогда как для других металлов может наблюдаться обратная картина.

Температурные коэффициенты РВЭ, связанные с тепловыми колебаниями решетки, для всех граней щелочных металлов отрицательны, тогда как для некоторых граней других металлов они могут быть и положительными. Таким образом, суммируя различные вклады в температурный коэффициент $d\phi/dT$, теория в целом допускает наличие обоих знаков.

Действительно, показанные на рис. 3 наши данные по $\phi(T)$ олова и индия [37], определенные фотоэлектрическим методом двух частот (специально предназначенным для изучения РВЭ в условиях наличия фазовых переходов и адсорбционных процессов [38]), показывают наличие скачков РВЭ и ее температурного коэффициента. При этом ТК РВЭ меняет свой знак при переходе из твердого состояния в жидкое с положительного на отрицательный.

Отсутствие скачка $\Delta\phi$ на температурной зависимости РВЭ поликристаллического натрия в области температуры плавления, по-видимому, связано со следующими обстоятельствами. Во-первых, при плавлении щелочных металлов практически не изменяется первое координационное

Таблица 2. Результаты теоретических расчетов работы выхода электрона (ϕ , эВ) и температурного коэффициента ($-d\phi/dT$, эВ/К) натрия

ϕ	$-(d\phi/dT) \times 10^4$	T , К	Год	Ссылка	Примечание
	4.5		1959	[17]	Оценка ТК РВЭ на основе представлений Херринга и Никольса [25]
2.90		0	1971	[26]	Усредненное значение РВЭ граней (100), (110) и (111)
2.87			1975	[27]	
3.37		0	1978	[28]	
2.75			1983	[29]	
2.84	0.58	0	1983	[31, 32]	Среднеарифметическое значение РВЭ граней (100), (110) и (111)
–	9.89	100 - 500	1986	[33]	Расчеты ТК РВЭ с учетом двух главных составляющих – теплового расширения и колебаний атомов
1.72	14	$371(T_{пл}) - 600$	1986	[34]	Расчеты методом функционала плотности
2.2	1.36	$371(T_{пл})$	1989	[35]	Значение взято из графика температурной зависимости РВЭ
–	2.82		1990	[36]	Расчеты проведены с учетом вкладов теплового расширения и колебаний атомов

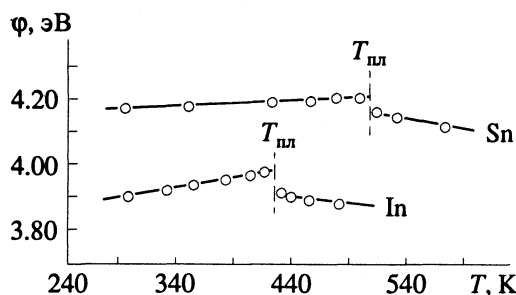


Рис. 3. Температурные зависимости работы выхода электрона олова и индия в твердом и жидком состояниях [37].

число; имеет место лишь слабое изменение электронной плотности. Ряд теоретических и экспериментальных работ по изучению температурной зависимости оптических свойств (оптическое поглощение, плотность электронных состояний) свидетельствует также о том, что после перехода, например, натрия из твердого состояния в жидкое, сохраняются твердотельные характеристики (распределение плотности электронных состояний, оптической проводимости [39, 40]). Во-вторых, величина РВЭ и степень ее анизотропии для щелочных металлов невелика. Эти факторы и обуславливают, на наш взгляд, непрерывное изменение РВЭ и ее ТК при переходе натрия из твердого состояния в жидкое.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Добрецов Л.Н. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. С. 564.
- Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочно-земельных металлов. М.: Металлургия, 1986. С. 248.
- Кан Х.С., Кульварская Б.С. // Проблемы современной радиотехники и электроники. М.: Наука, 1987. С. 218.
- Алчагиров Б.Б., Лазарев В.Б., Хоконов Х.Б. // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ. М.: ИВТАН, 1989. № 5 (79). С. 76.
- Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. 4-е изд. Киев: Наук. думка, 1981. С. 340.
- Ривьера Х. // Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. М. Грина. М.: Мир, 1972. С. 432.
- Ермаков С.В., Тишин Е.А., Царев Б.М. // Радиотехника и электроника. 1967. Т. 12. № 7. С. 1325.
- Van Oirschot G.J., Sachtleir W.M.H. // Surf. Sci. 1971. V. 27. No. 3. P. 611.
- Хоконов Х.Б., Алчагиров Б.Б. // Физика металлов и металловедение. 1968. Т. 25. № 1. С. 185.
- Дриц М.Е., Будберг П.Г., Бурханов Г.С. и др. // Свойства элементов. Спр. под. общ. ред. М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985. С. 672.
- Fowler R.H. // Phys. Rev. 1931. V. 38. Ser. 2. P. 45.
- Алчагиров Б.Б. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 1135.
- Алчагиров Б.Б., Калажоков Х.Х., Хоконов Х.Б. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 12. С. 2463.
- Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Карамурзов Б.С. Современные методы исследований поверхности твердых тел. Нальчик: КБГУ, 1986. С. 131.
- Malov Ju., Shebzuchov M.D., Lazarev V.B. // Surf. Sci. 1974. V. 44. No. 1. P. 21.
- Лазарев В.Б., Малов Ю.И. // Физика металлов и металловедение. 1967. Т. 24. № 3. С. 565.
- Crowell C.R., Armstrong R.A. // Phys. Rev. 1959. V. 114. No. 6. P. 1500.
- Dickey J. // Ibid. 1951. V. 81. No. 4. P. 612.
- Smith N.V., Spicer W.E. // Ibid. 1969. V. 188. No. 2. P. 593.
- Garron R., Gaudort L., Payan R. // Compt. rend. Sci. (Paris). 1969. T. 268 (Ser. B). P. 266.
- Richard J., Saget P., Boutry G. // Ibid. 1970. T. 271 (Ser. B). No. 22. P. 1098.
- Whitefield R.J., Brady J.J. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 26. No. 7. P. 380.
- Хоконов Х.Б., Алчагиров Б.Б., Калмыков Ш.А. // Межвузовская науч. конф. по физике межфазных явлений и избранным вопросам математики (научные сообщения). Нальчик, 1971. Вып. 1. С. 39.
- Garron R. // Surf. Sci. 1979. V. 79. P. 489.
- Херринг К., Никольс М. Термоэлектронная эмиссия. М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
- Lang N.D., Kohn W. // Phys. Rev. 1971. V. 3 (B). No. 4. P. 1215.
- Pant M., Das M. // J. Phys. (F: Metal Phys.). 1975. V. 5. No. 1. P. 1301.
- Monnier R., Perdew J.P., Langreth D.C., Wilkins J.W. // Phys. Rev. (B). 1978. V. 18. No. 2. P. 656.
- Kiejna A., Wojciehowski K.F. // J. Phys. (C: Solid State Phys.) 1983. V. 16. P. 6883.
- Ceperley D.M., Alder B.J. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. No. 7. P. 566.
- Дигилов Р.М., Орквасов Ю.А., Хоконов Х.Б. // Поверхностные явления на границах конденсированных фаз. Нальчик: КБГУ, 1983. С. 3.
- Дигилов Р.М., Созаев В.А., Хоконов Х.Б. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1987. № 1. С. 13.
- Kiejna A. // Surf. Sci. 1986. V. 178. No. 1 - 3. P. 349.
- Yakubov I.I., Khrapak A.G., Pogosov V.V., Trigger S.A. // Solid State Comm. 1986. V. 60. No. 4. P. 377.
- Погосов В.В. // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ. М.: ИВТАН, 1989. № 5 (79). С. 4.
- Solonovich V.K., Kucharenko L.V., Finocchi F. et al. // Vuoto Sci. Technologia. 1990. V. 20. No. 1. P. 85.
- Алчагиров Б.Б., Калажоков Х.Х., Хоконов Х.Б. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. № 7. С. 49.
- Калажоков Х.Х., Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. А. с. 131462 СССР // Б. И. 1987. № 20. С. 252.
- Halder N.C. // Z. Naturforsch. 1974. B. 29 (A). No. 3. S. 462.
- Mayer H., Hietel B. // Proc. Intern. Colloquium on the Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys. Amsterdam: North Holland Publishing Company, 1966. P. 47.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.64;532.783

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ БЛАГОРОДНЫЙ ГАЗ–ПОЛИМЕР И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПЛЕНОК

© 1993 г. В. В. Зайцев, Н. В. Каледенкова

Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию 25.09.92 г.

Исследована кинетика роста в гетерогенной системе полимерных пленок на основе мономеров метакриловой кислоты, тетранитрида тетрасеры, метилметакрилата, стирола, толуола в плазме тлеющего разряда. Методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии обнаружено наличие мономер-полимерных соединений на поверхности подложки. Установлена связь напряженности электрического поля, приведенная к суммарному давлению в зоне разряда (E/P), со свойствами получаемых в плазме пленок (критическим поверхностным натяжением γ_c). Показано влияние пленок на ориентацию, модуль упругости K_{33} жидкого кристалла 4-метоксibenзилиден-4'-бутиланилина и пороговые характеристики электрогидродинамической неустойчивости. Исследована кинетика травления полимерных поверхностей из полиметилметакрилата в проточном режиме и предложен метод контроля качества обрабатываемой поверхности с помощью жидкого кристалла.

В настоящее время свойства пленок, получаемых в условиях низкотемпературной плазмы (в частности, из органических мономеров), достаточно хорошо изучены. Это касается их механических, химических, оптических, электрофизических свойств, а также структуры [1 - 3]. Одним из таких свойств пленок является их ориентирующее действие на нематические жидкие кристаллы [4, 5]. Однако сведения по установлению связи получаемых в тлеющем разряде пленок с физическими параметрами плазмы и их ориентирующего действия на жидкие кристаллы в литературе практически отсутствуют. В условиях плазмы осуществляется также обратная задача – травление полимерных слоев в проточном режиме [6]. Поэтому являются актуальными исследования возможности применения жидких кристаллов для определения свойств поверхности полимеров, обработанных в химически активной плазме.

Целью данной работы явилось: 1) получение пленок на подложках в тлеющем разряде из определенных мономеров (метакриловой кислоты, тетранитрида тетрасеры – S_4N_4 , стирола, толуола, метилметакрилата) при различных параметрах плазмы и установление связи физических параметров плазмы со скоростью роста, свойствами получаемых пленок и ориентацией нематических жидких кристаллов; 2) предложение метода контроля травления поверхности с помощью жидких кристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Низкотемпературную плазму создавали с помощью вакуумной установки для получения

вакуума до 10^{-4} Торр при токе разряда $I = 1 - 2$ мА, начальном суммарном давлении смеси $\sum p_i = 0.5$ Торр, радиус разрядного прибора $r = 2.25$ см. Давление плазмоносителя криптона и паров мономера определяли по масляному манометру с помощью катетометра В-630. Перед проведением эксперимента в разрядную трубку через кварцевое окно закладывали стеклянные пластины-подложки. Скорость роста пленки на подложке определялась весовым методом ($R = F/St$), где F – масса пленки, S – площадь подложки, t – время пленкообразования). Методом двух зондов исследовали напряженность электрического поля, приведенную к давлению (E/P), в плазме с различными мономерами. Электронограммы пленки получали с помощью электронного микроскопа ЭМВ-100 Л, ИК-спектр – на спектрометре “Spectord-IR-75” [7].

Критическое поверхностное натяжение (γ_c) пленок вычисляли на основе измерений краевых углов жидкостей на подложках обычным оптическим методом проекций и методом лазерного отражения [7]. В последнем методе луч лазера ЛГ-78, падая на поверхность капли, отражался на горизонтальном экране. Измерение краевого угла (θ) в функции координаты X позволяло определить краевой угол ($\operatorname{tg} 2\theta = X/Y$, где Y – высота экрана от уровня капли). Ориентацию нематического жидкого кристалла МБА (4-метоксibenзилиден-4'-бутиланилина) в ячейке типа “сэндвич” [4] оценивали при помощи поляризационного микроскопа МИН-8. Пороговые значения электрооптических эффектов (эффекта Фредерикса –В и элек-

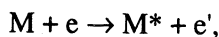
трогидродинамической неустойчивости (ЭГДН)) определяли по методике работы [4].

Во второй серии эксперименты проводили в проточном режиме в воздухе при токах разряда $I_1 = 2$ мА, $I_2 = 6$ мА и различном расположении подложек Δx по отношению к входу проточного газа. В работе определена напряженность электрического поля E/P , при которой осуществляли процесс обработки поверхности полимерного слоя из полиметилметакрилата.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 приведены данные исследования скорости пленкообразования в смесях: Кг + метакриловая кислота, Кг + S_4N_4 , Кг + толуол, Кг + метилметакрилат, Кг + стирол + ртуть (при изменении концентрации введенного мономера от 5 до 50%, в случае S_4N_4 – при изменении температуры вещества в ампуле от 100 до 180°C).

Графики зависимостей $\lg R$ от концентрации и температуры имеют экстремальный характер и свидетельствуют о том, что в замкнутой системе для плазмонесителя (криптон, ртуть) и термодинамических условий мономера (при определенной его концентрации) достигаются оптимальные условия роста пленки. Эти условия определяют процессами деструкции мономера электронным ударом [1]



процессами диффузии, поверхностными эффектами на подложке $[M_m^* + M_n^* \rightarrow M_{m+n}]N$, где N – число повторяющихся реакций такого рода, M^* – активная частица (например, радикал) [3]. Метод обработки поверхности перед нанесением пленок был всегда одинаков.

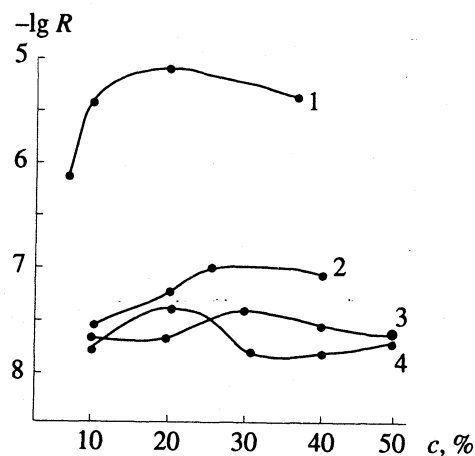


Рис. 1. Зависимости скорости роста пленок R от концентрации c введенного мономера: 1 – метакриловой кислоты, 2 – метилметакрилата, 3 – стирола в присутствии паров ртути, 4 – толуола.

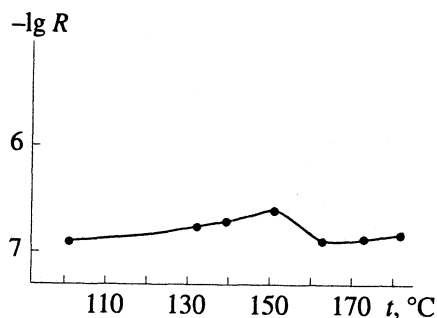


Рис. 2. Зависимость скорости роста пленки от температуры вещества мономера (S_4N_4).

При электронографическом исследовании пленок на основе S_4N_4 были обнаружены аморфная и кристаллическая фазы (рис. 3, 4), что согласуется с традиционными формами полимеризации.

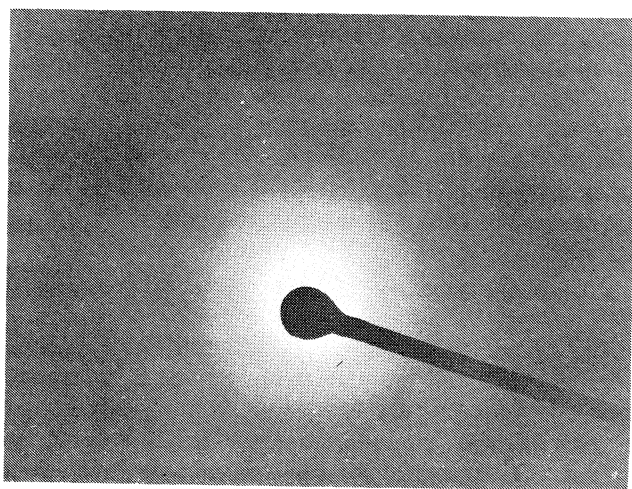


Рис. 3. Электронограмма пленки на основе S_4N_4 – аморфная фаза.

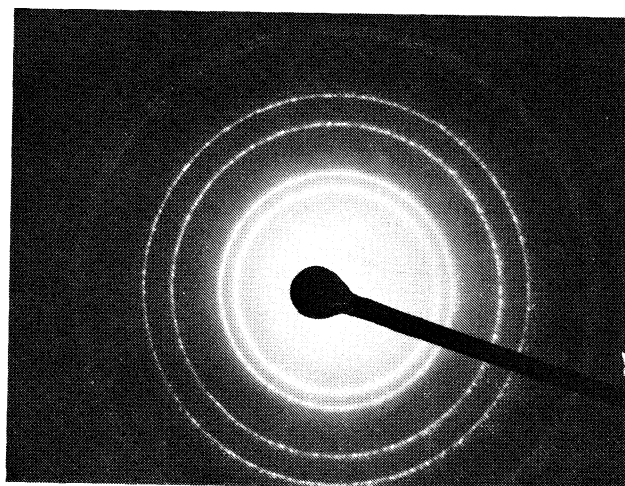


Рис. 4. Электронограмма пленки на основе S_4N_4 – кристаллическая фаза.

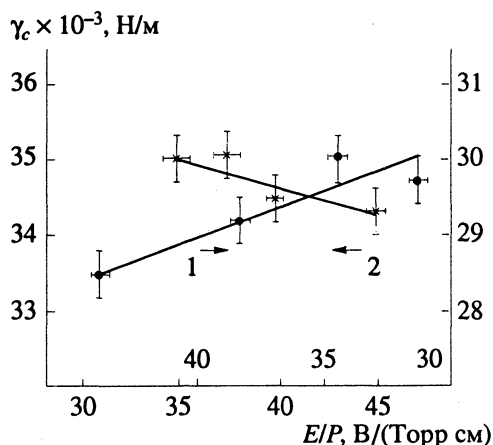


Рис. 5. Зависимости критического поверхностного натяжения от напряженности электрического поля, приведенной к суммарному давлению: 1 – для пленок, полученных в смеси криптона, стирола и ртути; 2 – для пленок, полученных в смеси криптона и толуола (1 В/(Торр см) соответствует 3×10^{-21} В м²).

Наличие дифракционных колец (рис. 4) с достаточно четкими линиями свидетельствует о поликристалличности фазы, обладающей ближним порядком.

Инфракрасный спектр полимерной пленки, полученной в смеси криптона, стирола и ртути, содержал полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям группы CH_2 (2920 см^{-1}), деформационным колебаниям группы CH_2 (1450 см^{-1}), деформационным колебаниям группы CH в ароматическом кольце ($700 - 750 \text{ см}^{-1}$), кроме того, наблюдается полоса поглощения в области 3450 см^{-1} группы OH и полоса поглощения в области 1700 см^{-1} , соответствующая связи $\text{C}=\text{O}$. Наблюдалась полоса поглощения в области 900 см^{-1} , соответствующая двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в боковой цепи и полоса поглощения при 1500 см^{-1} , принадлежащая колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$ в ароматическом кольце. В ИК-спектре наряду с полосами, характерными для полимера, имелись полосы поглощения, характерные для мономера (900 см^{-1}). Таким образом, данные электронной микроскопии и ИК-спектроскопии указывают на

наличие мономер-полимерных соединений на поверхности подложки, что согласуется с быстрым ступенчатым механизмом полимеризации, предложенным в работе [3], который предусматривает наличие в полимерах определенного количества низкомолекулярных продуктов.

Степень взаимодействия жидкий кристалл-подложка определяется значением критического поверхностного натяжения подложки (γ_c). Разность $\Delta\gamma = \gamma_\alpha - \gamma_c$ (где γ_α – поверхностное натяжение жидкого кристалла) является мерой свободной энергии, определяющей вероятность возникновения молекулярной ориентации жидкого кристалла нормально к поверхности подложки по отношению к ориентации параллельно поверхности [8]. Обнаружена линейная зависимость критического поверхностного натяжения пленок из органических мономеров от напряженности электрического поля, приведенной к суммарному давлению. Примеры таких зависимостей представлены на рис. 5.

Дипольные моменты активных частиц CH_2 в синглетной форме, ответственные за создание планарной ориентации молекул жидкого кристалла [8], выстраиваются электрическим полем. Ориентационная поляризация единицы объема поляризованного вещества $P_0 = N_i r \cos \theta$ (N_i – число частиц, $\cos \theta$ – средний косинус угла θ между напряженностью электрического поля E и диполя r) зависит от напряженности электрического поля разряда, что обуславливает и различную степень упорядоченности в поверхностном слое подложки активных частиц, осаждающихся из плазмы и встраивающихся в пленку. При этом значение γ_c с ростом отношения E/P увеличивается (см. рис. 5). Не исключено влияние электрического поля на зависимость γ_c от величины E через поляризуемость отдельных частиц и возникающий при этом индуцированный дипольный момент. Пленки на основе S_4N_4 ориентировали молекулы жидкого кристалла МББА перпендикулярно к поверхности подложки. Можно предположить, что в основе ориентационного эффекта лежат полупроводниковые и металлические свойства мономера или большее значение поверхностного натяжения МББА по сравнению с критическим натяжением твердого тела (на подложке).

При исследовании эффекта Фредерикса обнаружено, что модуль упругости жидкого кристалла K_{33} увеличивался в 1.45 раза при использовании электродов с пленками на основе S_4N_4 , нанесенными в плазме на поверхность SnO_2 [4].

Для пленок из органических мономеров $\gamma_c = (29.3 - 35.0) \times 10^{-3} \text{ Н/м}$ в зависимости от типа пленки, что больше γ_α , так как, согласно работе [8], типичное значение γ_α для жидкого кристалла МББА составляет $(28.8 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ Н/м}$ при

Таблица 1. Изменение скорости травления ($R \times 10^2$, мг/(мин см)) в зависимости от параметров τ и Δx

τ , мин	$\Delta x = 5$	$\Delta x = 10$	$\Delta x = 5$	$\Delta x = 10$
	$I_1 = 2 \text{ мА}$		$I_2 = 6 \text{ мА}$	
1	–	–	19.48	1.06
5	–	–	6.00	1.41
15	1.48	0.500	1.67	0.50
30	2.33	0.824	4.37	0.75
60	1.65	0.181	1.00	0.65
83	0.88	0.077	1.64	0.37

23°C. Пленки на основе органических мономеров создавали ориентацию молекул жидкого кристалла в плоскости подложки. Полученные данные согласуются с правилом Фриделя–Крейг–Кметца [9].

На основе исследования пороговых характеристик ЭГДН $V_n(v)$ для ячеек с обычными электродами SnO_2 и электродами с пленками, нанесенными на поверхность SnO_2 , определялось время релаксации τ_c и критическая частота ν_c для МББА на основе расчетных графиков $((Y^2 - 1)/\nu^2) (Y^2)$, где $Y = V_n(v)/V_n(0)$, $V_n(0) = 6$ В [4]. Показано уменьшение времени релаксации на порядок величины при использовании пленок на электродах, нанесенных в низкотемпературной плазме, и увеличение критической частоты в 3.5 - 22.7 раза в зависимости от типа пленок. Результаты по изменению скорости травления полимера (R) от времени обработки в плазме (τ) представлены в табл. 1, из которых следует, что скорость травления уменьшается при увеличении времени травления.

При нанесении тонкого слоя МББА на обработанные поверхности (методом стекания) в результате двулучепреломления МББА возникала цветная оптическая картина в поле зрения поляризационного микроскопа, однородность которой повышалась с увеличением времени обработки поверхности полимера в плазме. На возникающую ориентацию молекул жидкого кристалла влияют следующие факторы: 1) диполь-дипольное взаимодействие жидкого кристалла с поверхностью, которое определяет планарную ориента-

цию молекул жидкого кристалла; 2) изменение рельефа поверхности в результате травления приводит к тому, что молекулы жидкого кристалла ориентируются, исходя из минимума энергии упругой деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткачук Б.В., Колотыркин В.М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977. 216 с.
2. Виноградов Г.К. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 3. С. 195.
3. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 346 с.
4. Зайцев В.В., Каледенкова Н.В. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1987. № 4. С. 71.
5. Dubois J.C., Gazard M., Zann A. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 24. No. 7. P. 297.
6. Кувалдина Е.В., Любимов В.К., Максимов А.И., Рыбкин В.В. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 5. С. 471.
7. Зайцев В.В., Каледенкова Н.В. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. "Жидкие кристаллы и их практическое использование". Чернигов: Изд. ЧГПИ, 1988. Т. IV. С. 527.
8. Кан Ф.Д., Тейлор Г.Н., Шонхорн Г. // Тр. ин-та инженеров по электротехнике и радиоэлектронике. 1973. Т. 61. № 7. С. 28.
9. Коньяр Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей. Минск: Университетское, 1986. 104 с.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.183

ПРОТОННАЯ КИСЛОТНОСТЬ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 1993 г. А. А. Давыдов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа, Новосибирск

Поступила в редакцию 20.11.92 г.

Рассмотрены имеющиеся в литературе и полученные автором экспериментальные данные по проявлению протонной кислотности оксидами переходных металлов. Показано, что все кислотообразующие оксиды и сложные композиции на их основе обладают протонной кислотностью, которая определяется катионом кислотообразующего оксида, степенью его окисления, присутствием других катионов в системе, структурой образующегося соединения. Указаны пути модификации оксидов, приводящие к формированию протонных кислотных центров на их поверхности.

Протонные кислотные центры гетерогенных катализаторов играют существенную роль в активации реагирующих молекул и направлении их превращений, что особенно хорошо продемонстрировано на примере цеолитсодержащих систем [1, 2]. В последние годы было установлено наличие бренстедовских кислотных центров и на поверхности оксидов переходных металлов [3 - 6]. Это открывает широкие возможности для использования таких систем в качестве бифункциональных катализаторов, сочетающих кислотные и окислительно-восстановительные функции [7].

Данная работа посвящена рассмотрению возможных причин проявления протонной кислотности оксидами переходных металлов и изучению свойств этих центров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе рассмотрены как экспериментальные данные, полученные автором методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов NH_3 и пиридина (Py), так и литературные данные. Перед адсорбцией образцы катализаторов пресовали в таблетки, помещали в кювету и подвергали стандартной тренировке при 723 - 773 К последовательно в кислороде и вакууме с удалением последней порции кислорода при комнатной температуре. Адсорбцию и десорбцию газа (NH_3) и паров Py осуществляли в специальной вакуумной установке, к которой присоединяли вакуумную кювету с образцом при давлении 10 Торр или с помощью крана-дозатора (количественные измерения). Перед адсорбцией газы-адсорбаты подвергали тщательной очистке от следов влаги.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ
ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [3] методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов (NH_3 и Py) было ус-

тановлено наличие бренстедовских кислотных центров (БКЦ), способных протонировать эти молекулы с образованием ионов NH_4^+ и PyH^+ на поверхности оксидов переходных металлов, содержащих катионы металлов в высших степенях окисления (>4): V_2O_5 [4], MoO_3 [5], Sb_6O_{13} [6], WO_3 [8, 9]. То же самое характерно и для сложных каталитических систем, содержащих эти катионы в высших степенях окисления [3].

В табл. 1 представлены имеющиеся в литературе и полученные в настоящей работе данные по ИК-спектроскопическим проявлениям аммиака, адсорбированного на БКЦ и ЛКЦ¹, для систем подобного типа. Видно, что проявление БКЦ (по ионам аммония) характерно для всех кислотообразующих оксидов и сложных композиций, включающих в свой состав катионы таких металлов.

Остановимся на природе обнаруженных БКЦ подробнее. Принято считать, что БКЦ являются либо гидроксильные группы, обладающие достаточно подвижными протонами, либо координированные молекулы воды, либо H_3O^+ , H_5O_2^+ и более сложные агрегаты [3]. Эти соединения и фрагменты достаточно четко проявляются в ИК-спектрах пропускания, например, в области ν_{OH} , что позволяет вполне определенно судить о природе БКЦ. Для оксидов, дегидратированных при высоких температурах (>773 К), присутствие на поверхности молекул H_2O или ионов H_3O^+ маловероятно. Поэтому основным "носителем" протонной кислотности в таких системах принято считать ОН-группы.

¹ Мы подробно не останавливаемся на спектральных проявлениях аммиака, адсорбированного на льисовских кислотных центрах (ЛКЦ). Укажем лишь, что эти данные подробно разобраны в [3], а в табл. 1 в дополнение к ним приведены рассчитанные по формуле Вильшурста [3] значения электроотрицательности (X) катионов, координирующих аммиак.

Таблица 1. Спектральные проявления координированного аммиака и ионов аммония на различных оксидных катализаторах

Адсорбент	$\delta_{\text{NH}_3}^s, \text{см}^{-1}$	χ	$\delta_{\text{NH}_3}^{as}, \text{см}^{-1}$	Центр	$\delta_{\text{NH}_4^+}, \text{см}^{-1}$
TiO ₂ (анатаз)	1180, 1220	1.58, 1.85	1605	Ti ⁴⁺	—
V ₂ O ₅	1270	2.19	1610	V ⁵⁺	1415(I) 1485(II) симм. 1420(I) 1450(II)
V ₂ O ₅ /SiO ₂			1610	V ⁵⁺	—
V ₂ O ₅ /SiO ₂ *			1610	V ³⁺	—
V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	1250	2.05	1610	V ⁵⁺	1425
V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ *	1220	1.85	1620	V ³⁺	—
Cr ₂ O ₃	1220	1.85		Cr ³⁺	—
Cr ₂ O ₃ *	1150	1.39	1610	Cr ²⁺	—
CrO ₃ /SiO ₂			1610	Cr ⁶⁺	1440
CrO ₃ /Al ₂ O ₃	1255	2.08	1620	Cr ⁶⁺	1430
MnO ₂	1230	1.92	1620	Mn ⁴⁺	—
Fe ₂ O ₃	1220	1.85	1620	Fe ³⁺	—
Fe ₂ O ₃ *	1190	1.65	1610	Fe ²⁺	—
NiO	1100	1.09	1610	Ni ²⁺	—
CuO	1175	1.55	1610	Cu ²⁺	—
Cu ₂ O	1155	1.43	1610	Cu ⁺	—
Al ₂ O ₃	1240 - 1315	1.98	1620	Al ³⁺	1395, 1473
		2.51			
ZnO	1220	1.85	1610	Zn ²⁺	—
MoO ₃	1260	2.12	1610	Mo ⁶⁺	1420
MoO ₃ /SiO ₂			1610	Mo ⁶⁺	1410 - 1440
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	1260 - 1280	2.12 - 2.26	1620	Mo ⁶⁺	1440 - 1460
Sb ₆ O ₁₃	—				1405, 1425, 1465
SnO ₂	1240 - 1250	1.98 - 2.05	1620	Sn ⁴⁺	—
V-Mo-Si-O					1425
Cr-Mo-O	1260, 1270	1.98	1610		1420
		2.19			
Fe-Mo-O					
Fe/Mo = 1.53	—				1430
Sn-Mo-O	1240 - 1255	1.98 - 2.08	1610 - 1615		1440
Sn/Mo = 9*	1210, 1190	1.78 - 1.65	1605		—
Cr-V-O					
5% V ₂ O ₅	1240 - 1260	1.98 - 2.12	1610		1440
Sn-V-O					
5% V ₂ O ₅	1245 - 1255	2.02 - 2.08	1615		1460
Sb-V-O					
10% V ₂ O ₅	1260	2.12			1440 - 1430
Fe-Sb-O	—		1610		1405, 1430, 1460
Sn-Sb-O	1150	1.39	1610		1450
WO ₃	—	—	1610		1420
Cr-W-O	~1250	2.05	1620		1420

Примечание. Звездочкой отмечены восстановленные образцы, образец Al₂O₃ дегидратирован при 773 К, остальные образцы окислены. Полоса $\delta_{\text{NH}_3}^s$ для V₂O₅/SiO₂, CrO₃/SiO₂ и MoO₃/SiO₂ налагается на поглощение SiO₂, для V-Mo-Si-O не наблюдается полос координированного аммиака также вследствие наложения на поглощение SiO₂.

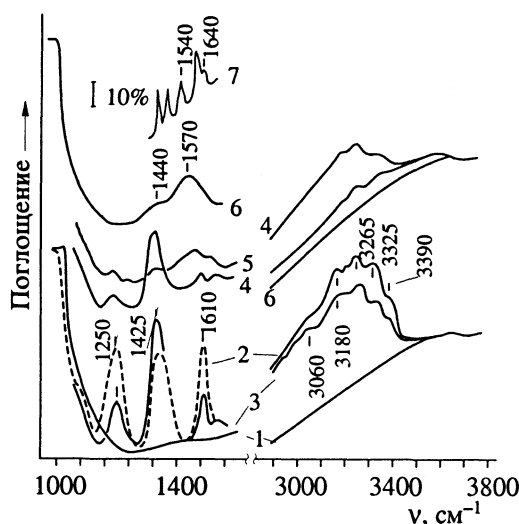


Рис. 1. ИК-спектры NH_3 и пиридина, адсорбированных на окисленном $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10 масс. % V_2O_5) катализаторе: 1 – фон; 2 – 20 Торр NH_3 при 300 К; 3, 4, 5, 6 – последующая десорбция при 300, 373, 473, 573 К; 7 – адсорбция 4 Торр пиридина при 300 К и последующая десорбция при 373 К.

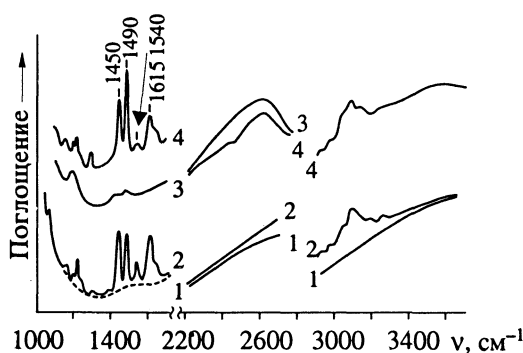


Рис. 2. ИК-спектры пиридина (Py), адсорбированного на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10 масс. % V_2O_5). 1 – обработка образца в D_2O , 623 К, затем в O_2 773 К, удаление последней порции O_2 при 293 К; 2 – последующая адсорбция Py при 293 К с последующим удалением газовой фазы Py; 3 – обработка исходного образца D_2O при 293 К с последующей откачкой при 293 К; 4 – адсорбция Py на образце (3) с удалением газовой фазы Py при 293 К.

В настоящее время установлена природа БКЦ поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Al-Si-O -катализаторов [1], протонными кислотными центрами которых являются мостиковые OH -группы типа:



имеющие четкие спектральные проявления в области колебаний ν_{OH} .

Однако, в ИК-спектрах оксидных катализаторов, содержащих катионы переходных металлов в

высших степенях окисления в области ν_{OH} полосы поглощения (п.п.), аналогичные наблюдаемым для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или Al-Si-O -катализаторов, не проявляются (см., например, для $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1, спектр 1). (Такой вид спектра в области ν_{OH} характерен для всех рассматриваемых систем.) В то же время для этих катализаторов по адсорбции молекул NH_3 (рис. 1, спектр 2) установлено наличие значительного числа подвижных протонов ($>10^{17} \text{ м}^{-2}$).

Отсутствие п.п. в области колебаний ν_{OH} в нашем случае не может быть обусловлено низкой чувствительностью метода, поскольку изучаемые системы обладали развитой удельной поверхностью ($s_{\text{уд}} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$). Одной из возможных причин появления БКЦ на поверхности изученных систем может быть взаимодействие их поверхности с молекулой-зондом, например, гетеролитическая диссоциация последней на ионных парах $\text{Me}^{n+}\text{O}^{2-}$ поверхности с образованием катионов H^+ . В частности, такое взаимодействие характерно для молекулы NH_3 , наиболее часто используемой в качестве “зонда” при обнаружении БКЦ [3]. Для проверки этого предположения нами были поставлены специальные эксперименты, заключавшиеся в исследовании адсорбции менее склонной к диссоциации, чем NH_3 , молекулы-зонда Py. Образец катализатора перед адсорбцией обрабатывали парами D_2O при 623 К для замены катионов H^+ на D^+ , после чего образец прогревали при 773 К в O_2 и откачивали кислород при 293 К.

Ожидалось, что при взаимодействии Py с БКЦ на обработанной в D_2O поверхности катализатора будут образовываться комплексы PyD^+ . Для их характеристики была выбрана полоса ν_{19b} (валентное колебание кольца), положение которой различно для пиридина, связанного с поверхностью координационной связью (1450 см^{-1}), и для иона пиридиния (PyH^+), образующегося на поверхности (1540 см^{-1}) [10]. В случае PyD^+ полоса ν_{19b} иона пиридиния смещается к 1488 см^{-1} [10].

Полученные результаты представлены на рис. 2. Видно (спектр 2), что Py на такой поверхности адсорбируется как на ЛКЦ ($1450, 1615 \text{ см}^{-1}$), так и на БКЦ (1540 см^{-1}). Наличие в спектре п.п. 1540 см^{-1} , характерной для PyH^+ , может указывать либо на неполный дейтерообмен, либо на протекание диссоциации молекулы Py и образование в результате H^+ -центров. Адсорбция D_2O при 293 К с последующей откачкой при этой же температуре выявляет в спектре п.п. 1200 и 2600 см^{-1} (спектр 3), принадлежащие деформационным и валентным колебаниям D_2O , адсорбированной, вероятно, на ЛКЦ. При адсорбции Py на поверхности оксида с преадсорбированной D_2O (спектр 4) концентрация PyH^+ уменьшается (интенсивность п.п. 1540 см^{-1} понижается), а ионов PyD^+ – увеличивается (повышается относительная интенсивность п.п. 1490 см^{-1}). При этом коли-

чество Ру, адсорбированного на ЛКЦ, почти не меняется (относительные интенсивности п.п. 1450 см^{-1} на спектрах 2 и 4 практически равны), т.е. Ру вытесняет воду с ЛКЦ. На это же указывают исчезновение п.п. 1200 см^{-1} и значительное уменьшение интенсивности полосы $\sim 2600 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, несмотря на неполный дейтерообмен, значительная доля пиридина связывается в виде PyD^+ , что однозначно указывает на присутствие на поверхности образца ионов D^+ . Увеличение степени дейтерообмена путем увеличения числа обработок катализатора в D_2O при повышенных температурах приводит к снижению интенсивности п.п., отвечающих PyD^+ , т.е. диссоциация пиридина, если и протекает, то в незначительной степени. Следовательно, изучаемый образец характеризуется достаточно большим количеством ионов H^+ , которые, однако, не проявляются спектрально в виде дискретного максимума в области ν_{OH} , что, вообще говоря, может быть обусловлено спецификой получения таких спектров и, в частности, значительным рассеянием на частицах оксида в данной области спектра.

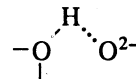
При исследовании ИК-спектров в области колебаний ν_{OH} весьма эффективно применение спектроскопии диффузного рассеяния, свободной от указанного недостатка. Использование этого метода позволяет выявлять дополнительные эффекты или поверхностные центры, не проявляющиеся в ИК-спектрах пропускания [11]. Так, в случае обсуждаемых систем (см. например, для $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ рис. 3, спектр 1) в ИК-спектре диффузного отражения выявляется поглощение в области ν_{OH} , связанное, очевидно, с наличием протонных кислотных центров. Обращает на себя внимание тот факт, что наблюдаемая полоса является широкой и неоднородной, что, безусловно, связано как с самим ее происхождением (протонный центр образует водородные связи), так и с возможной неоднородностью таких центров по энергетике.

То, что протонные кислотные центры, обуславливающие протонирование аммиака и пиридина, проявляются в составе этого широкого поглощения, подтверждается и значительным снижением интенсивности п.п. в области ν_{OH} , т.е. значительным уменьшением числа БКЦ, тестируемых по адсорбции NH_3 , при высокотемпературной (873 К) дегидратации образца.

Неполное исчезновение наблюдаемой п.п. при достаточно "жестком" дегидроксилировании (спектр 2) может быть обусловлено как значительной неоднородностью протонных центров на поверхности, так и наличием подвижных протонов не только на поверхности, но и в поверхностной зоне. При изотопном обмене водорода ОН-групп на дейтерий D_2O наблюдается достаточно медленный обмен, не приводящий к полному исчезновению протонных кислотных центров,

что также подтверждает предположение о наличии подвижных протонов и в поверхностной зоне.

Наблюдаемая нами п.п. ν_{OH} – неоднородная и широкая с максимумом в достаточно низкочастотной области (3500 – 3600 см^{-1}), что обычно характерно для Н-связанных, а не изолированных гидроксильных групп. Этим, на наш взгляд, и обусловлена "необычность" спектральных проявлений ОН-групп поверхности $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. В [11] при наблюдении широких низкочастотных п.п. ν_{OH} в цеолитах с сильными кислотными свойствами было предположено наличие одной Н-связи ОН-группы с соседним анионом кислорода по схеме:



Было также показано [12], что протонные кислотные центры обнаруживаются и для стехиометрических соединений, например, Мо–О-катализатора. Их концентрация и сила резко возрастают при наличии в поверхностной зоне катализатора избыточного содержания катионов кислотообразующих оксидов. Что же является причиной присутствия таких подвижных протонов в оксидных системах?

Одной из причин может быть то, что в системах с многозарядными катионами подвижный протон способен выступать в качестве катиона, компенсирующего заряд сразу нескольких анионов поверхности (так называемый делокализованный протон). Такая "многоцентровая" стабилизация протона может приводить к существенному уширению п.п. ν_{OH} и сдвигу ее в низкочастотную область. Наличие такого многоцентрового связывания протонов в совокупности со значительным рассеянием ИК-излучения в об-

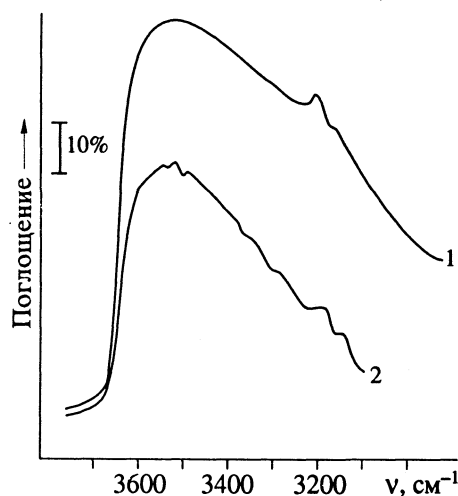


Рис. 3. ИК-спектры диффузного рассеяния $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10 масс. % V_2O_5) в области ОН-колебаний; 1 – тренировка образца в O_2 при 723 К, откачка O_2 при 573 К, 2 – вакуумирование при 873 К.

ласти 2000 - 4000 см^{-1} , характерным для полидисперсных оксидных катализаторов, вероятно, и обуславливает отсутствие в ИК-спектрах пропускания изученных систем дискретных, четко выраженных п.п. $\nu_{\text{ОН}}$.

В работах [13 - 15] для систем Mo-Si-O, Mo-Ti-O и Mo-Al-O было установлено, что их бренстедовская кислотность может быть обусловлена присутствием образующихся на поверхности носителей поли- и гетеромолибдатов, т.е. соединений, подобных гетерополикислотам (ГПК), сильные кислотные свойства которых хорошо известны.

В поверхностном слое систем на основе индивидуальных кислотообразующих оксидов в присутствии воды также возможно образование изополисоединений, обуславливающих протонную кислотность, которая при высокотемпературной дегидратации (как правило, выше 773 K) теряется вследствие разрушения этих соединений. Иначе говоря, наличие изополи- или гетерополисоединений на поверхности также может быть причиной возникновения протонной кислотности индивидуальных кислотообразующих оксидов.

Остановимся теперь на свойствах наблюдаемых протонных кислотных центров. Протонные кислотные центры простых оксидов существенно различаются по силе. Так, для Al_2O_3 молекула пиридина (вещества, также являющегося сильным основанием) не протонируется на поверхности, что может указывать на достаточно слабые протонодонорные свойства оксида алюминия. В то же время молибден- и ванадийсодержащие катализаторы протонируют не только молекулы пиридина, но даже и таких слабых оснований как пропилен и этилен [16, 17]. Сопоставление кислотных свойств протонных кислотных центров по способности переноса протона к слабым основаниям (этилену и пропилену) цеолитного катализатора НУ, БКЦ которого являются одними из наиболее сильных в случае гетерогенных катализаторов, и, например, оловомолибденового оксидного катализатора, проведенное в [16], показало, что молибденсодержащие катализаторы обладают более подвижными протонами по сравнению с цеолитными системами. Детальные исследования, проведенные на катализаторах, содержащих ионы молибдена, ванадия и хрома, показали, что бренстедовская кислотность обусловлена присутствием катионов в наивысших степенях окисления. Так, при восстановлении ванадий-, хром- и молибденсодержащих катализаторов (табл. 1) в зависимости от степени восстановления число БКЦ существенно снижается или они исчезают совсем.

Изменение степени восстановления катализатора позволяет изменять и силу протонных кислотных центров [18]. Число и силу протонных кислотных центров можно также изменять, меняя концентрацию кислотообразующего оксида в

многокомпонентной системе. Так, образцы молибденсодержащих оксидных катализаторов с низким содержанием молибдена (< 5 масс. %) практически не обнаруживают БКЦ. При увеличении содержания молибдена от 5 до 15% наблюдается закономерный рост числа и силы БКЦ [5]. Аналогичная зависимость установлена и для V-содержащих оксидных систем. Объяснение наблюдаемой зависимости в разных системах может быть различным. На наш взгляд, существенную роль здесь играет изменение координации катионов кислотообразующих оксидов в результате образования новых фаз или поверхностных соединений.

В настоящей работе мы считаем также целесообразным привести оценки концентрации и силы обсуждаемых протонных центров. Такие данные были получены и подробно изложены нами в [19] для $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. Здесь мы приведем лишь краткие выводы из этой работы.

Для оценки силы протонных центров $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ в [19] использовали ИК-спектроскопическую методику, предложенную для катализаторов, не имеющих дискретных п.п. $\nu_{\text{ОН}}$ [19, 20]. Метод основан на том, что положение п.п. ν_{NH} иона пиридиния зависит от протонодонорных свойств катализатора. Поскольку контур полосы ν_{NH} имеет сложный характер, величину ν_{NH} характеризовали положением центра тяжести всего контура ($\nu_{\text{NH}}^{\text{ц.т.}}$) в области 2200 - 3400 см^{-1} , которое находили, согласно [10], численным интегрированием. Для вычисления $\nu_{\text{NH}}^{\text{ц.т.}}$ (~ 2900 см^{-1}) использовали спектр адсорбированного пиридина, пересчитанный относительно спектра образца до адсорбции. Силу протонных центров рассчитывали, используя зависимость, предложенную в [19, 20]: $\text{РА, кДж/моль} = \lg(3400 - \nu_{\text{NH}}^{\text{ц.т.}})/0.0023 - 51$. Она оказалась равной ~1120 кДж/моль. Таким образом, и по этим оценкам протонные центры $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ более сильные, чем в цеолитах [19]. В [21] приведены экспериментальные данные, указывающие на то, что наиболее сильные БКЦ могут быть связаны с присутствием ионов Mo^{6+} . Число сильных БКЦ, способных протонировать пропилен и этилен с образованием эфироподобных поверхностных соединений, составляет, например, для оловомолибденового оксидного катализатора $1.2 \times 10^{17} \text{ м}^{-2}$ [21]. Такие центры способны протонировать и молекулы ароматических соединений, но уже с образованием карбониевых ионов.

Очевидно, что наличие таких центров на типичных катализаторах окислительно-восстановительного действия открывает новые возможности активации молекул и необычные пути их превращения.

Эксперименты свидетельствуют, что на поверхности оксидных катализаторов, гидроксильные

группы которых не протонируют молекул аммиака при комнатной температуре, не наблюдается образования ионов NH_4^+ и при повышении температуры взаимодействия вплоть до 673 - 773 К. Последнее указывает на то, что при температурах протекания каталитических реакций для оксидов, на которых не обнаружено присутствия БКЦ и при повышенных температурах, не происходит увеличения подвижности протонов в степени, достаточной для переноса их к аммиаку. По-видимому, вероятность такого переноса и к молекулам более слабых оснований, чем аммиак, также будет низкой. Это представляется нам важным для рассмотрения характера взаимодействия молекул с поверхностями оксидов. Гидратация поверхности оксидов, для которых не обнаружено БКЦ, в широком интервале температур (от 293 до 773 К) также не выявляет присутствия подвижных протонов на их поверхности, т.е. присутствие в реакционной среде молекул с величиной pK_a , изменяющейся от 16 для H_2O до 35 для NH_3 , не приводит к образованию БКЦ.

Качественно отличается характер поведения при гидратации оксидов, на поверхности которых обнаружено присутствие подвижных протонов. Концентрация последних для таких систем после обработки водой как при комнатной температуре, так и при повышенной (установлено по изменению интенсивности п.п., характеризующих ионы аммония) значительно увеличивается [5, 13, 15, 22]. При гидратации изменяется и сила протонных кислотных центров, большая часть которых становится менее кислыми.

По ИК-спектрам адсорбированных молекул пиридина и аммиака в [19] была оценена концентрация кислотных центров на поверхности $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. Концентрацию PyH^+ (мкмоль/г) определяли по интенсивности п.п. $\nu_{\text{C-C}}$ ($\sim 1540 \text{ см}^{-1}$):

$$[\text{PyH}^+] = (D_\nu d\nu / A_0 \rho) \times 10^3,$$

где ρ — “толщина” таблетки катализатора, мг/см^2 . Значение интегрального коэффициента поглощения $A_0 = 3 \text{ см/моль}$ взято из [23]. Концентрация ионов пиридиния для окисленного катализатора $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ оказалась равной 100 мкмоль/г, точность ее определения составляла $\pm 15\%$.

Ранее было показано, что аммиак адсорбируется на этом катализаторе в виде двух прочно связанных форм: 1 — координационно связанного аммиака на ЛКЦ ($\delta_{\text{NH}_3}^s = 1250 \text{ см}^{-1}$); 2 — в виде ионов NH_4^+ на БКЦ (п.п. 1425 см^{-1}). Для данной системы можно подобрать условия, когда на поверхности будет существовать одна форма адсорбции. Добавление воды к адсорбированному аммиаку приводит к превращению координационно-связанного аммиака в ион аммония. Добавляя малые порции воды в кювету с помощью крана с калибровочной петлей, удалось перевести весь координационно-связанный аммиак в ион аммония. Одну форму

адсорбированного аммиака (NH_4^+) можно получить также и при адсорбции на гидратированной поверхности. Для таких случаев, сочетая спектральные измерения с количественными, можно получить коэффициенты экстинкции (ϵ). Калибровочные графики для определения ϵ полос, характерных для NH_4^+ и координированного аммиака, приведены нами в [19].

Вычисленные значения ϵ ($\text{см}^2/\text{моль}$) составили: $\epsilon_{1430} = 2.15 \times 10^5$ (ион аммония); $\epsilon_{1250} = 5.3 \times 10^5$ и $\epsilon_{1610} = 5.9 \times 10^5$ (координированный аммиак).

Оценка концентрации координационно-связанного аммиака и ионов аммония на поверхности катализатора $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ дала следующие величины: $[\text{NH}_4^+] = 138 \text{ мкмоль/г}$, $[\text{NH}_3] = 427 \text{ мкмоль/г}$. Преадапсорбция воды на окисленной поверхности катализатора увеличивает долю ионов аммония, соответственно уменьшая количество координационно-связанного аммиака, причем суммарное количество координационно-связанного аммиака, адсорбированного на обоих типах центров, остается постоянным ($\sim 560 \text{ мкмоль/г}$).

Общее количество протонных центров определяется количеством адсорбированных молекул воды. При полном заполнении ЛКЦ водой количество протонных центров достигает 560 мкмоль/г, а ЛКЦ отсутствуют. Суммарная концентрация БКЦ и ЛКЦ есть величина постоянная и близкая к потенциальному числу катионов V^{5+} на поверхности грани 110 [24].

В заключение следует заметить, что в последние годы эффект проявления протонной кислотности обнаружен для многих оксидов переходных металлов, содержащих катионы и неокислитообразующих оксидов, при их модифицировании (допировании) неорганическими кислотами, такими как HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 или соответствующими оксидами SO_3 , P_2O_5 и ионами Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Наиболее подробно в этом отношении изучена система TiO_2/SO_4 [25 - 27]. Следует отметить, что и в данном случае, если в систему (TiO_2) вводится кислотообразующий оксид (SO_3), то она проявляет протонную кислотность [25]. Спектральные проявления протонных кислотных центров в этом случае весьма сходны с рассмотренными выше [25].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уорд Дж. // Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т. 1. М.: Мир, 1980. С. 147 - 346.
2. Якобс П. Карбонийонная активность цеолитов. М.: Мир, 1984. 247 с.
3. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 256 с.
4. Давыдов А.А., Буднева А.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 2. С. 240.
5. Касумов Ф.Б., Ефремов А.А., Давыдов А.А. и др. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 3. С. 700.

6. Gordymova T.A., Davydov A.A., Efremov A.A. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1983. V. 22. No. 1 - 2. P. 143.
7. Давыдов А.А. // VII Советско-японский семинар по катализу. Новосибирск, 1983. С. 178 - 184.
8. Ramis G., Cristiani C., Elmi A.S. et al. // *J. Mol. Catal.* 1990. V. 61. No. 3. P. 319.
9. Soled S.L., McVicker G.B., Murrell L.L., Sherman L.G. // *J. Catal.* 1988. V. 111. No. 2. P. 286.
10. Cook D. // *Canad. J. Chem.* 1961. V. 39. No. 10. P. 2009.
11. Borovkov V. Yu., Alexeev A.A., Kazansky V.B. // *J. Catal.* 1983. V. 80. P. 462.
12. Буднева А.А., Давыдов А.А. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1979. V. 11. No. 2. P. 133.
13. Гончарова О.И., Давыдов А.А., Юрьева Т.М., Шохирева Т.Х. // *Кинетика и катализ.* 1983. Т. 24. № 3. С. 683.
14. Goncharova O.I., Davydov A.A., Yurieva T.M., Shokhireva T.Kh. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1982. V. 20. No. 1 - 2. P. 119.
15. Гончарова О.И., Давыдов А.А., Юрьева Т.М. // *Кинетика и катализ.* 1984. Т. 25. № 1. С. 152.
16. Davydov A.A. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1982. V. 19. P. 377.
17. Davydov A.A., Budneva A.A. // *Ibid.* 1982. V. 20. P. 107.
18. Давыдов А.А., Шепотько М.Л. // *Теорет. и эксперим. химия.* 1990. Т. 26. № 4. С. 474.
19. Budneva A.A., Paukshtis E.A., Davydov A.A. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. V. 34. P. 63.
20. Паукишис Е.А., Гончарова О.И., Юрьева Т.М., Юрченко Э.Н. // *Кинетика и катализ.* 1986. Т. 27. С. 463.
21. Давыдов А.А., Ефремов А.А. // Там же. 1983. Т. 24. С. 1434.
22. Erenburg E.M., Andruchkevich T.V., Popova G.Ya. et al. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1979. V. 12. P. 5.
23. Hughes T.R., White H.M. // *J. Phys. Chem.* 1967. V. 71. P. 2192.
24. Miyamoto A., Yamazaki Y., Inomata M., Murakami Y. // *Chem. Lett.* 1978. P. 1355.
25. Хаджииванов К.И., Давыдов А.А. // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. № 2. С. 460.
26. Hadjiivanov K., Klissurski D.G., Davydov A.A. // *J. Catal.* 1989. V. 116. No. 2. P. 498.
27. Hadjiivanov K., Davydov A.A., Klissurski D.G. // *Commun. Depart. Chem. Bulg. Acad. Sci.* 1988. V. 21. No. 4. P. 516.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 535.55:532.783

ПОЛЯРНОСТЬ МОЛЕКУЛ ФЕНИЛАЦИЛЬНЫХ ЭФИРОВ РЯДА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПО ДАННЫМ ЭФФЕКТА КЕРРА

© 1993 г. Е. И. Рюмцев, Н. П. Евлампиева, Э. Г. Митрохина, С. И. Торгова, Л. А. Карамышева

Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета

Поступила в редакцию 25.12.92 г.

Исследованы эффект Керра, диэлектрическая проницаемость и показатели преломления растворов ряда фенилацильных эфиров карбоновых кислот с различной химической структурой молекул. Полученные экспериментальные данные использованы для определения величины постоянного дипольного момента и его направления в молекулах изученных веществ. Показано, что строение концевых групп и боковые заместители существенно влияют на дипольные характеристики и заторможенность вращения полярных групп в молекулярных цепях исследованных термотропных жидких кристаллов.

Полярность молекул жидкокристаллических (ЖК) веществ является важным фактором в формировании макроскопических диэлектрических свойств, определяющих возможность их использования. Поэтому установление дипольной структуры молекул новых мезогенных веществ – одна из составных частей в решении проблемы направленного синтеза ЖК.

Цель данной работы – определение величины и направления постоянного дипольного момента молекул ряда новых термотропных ЖК и выяснение влияния изменений в химической структуре молекул на их дипольные характеристики. В работе исследовались образцы фенилацильных эфиров с мостиковыми $-\text{CH}_2-$ группами между кислотной и кетонной частями молекул, полученные взаимодействием алифатических, алициклических и ароматических кислот с четырехзамещенными α -бромацетофенонами [1]. Образцы отличаются (см. табл. 1) наличием или отсутствием оксигрупп в алифатических цепях, имеют атом фтора в фенильных циклах в качестве бокового заместителя (образцы 3 - 5, 8, 9) или атом брома в *пара*-положении бензольного кольца (соединения 6 и 7), в молекулярных цепях образцов 8 и 9 содержатся дополнительные гексановые циклы.

Дипольные моменты молекул ЖК определялись методом Гуггенгейма–Смита в разбавленных растворах ЖК-веществ [2, 3]. На основании измеренных величин дипольных моментов и данных по двойному лучепреломлению растворов ЖК-веществ в синусоидальном электрическом поле (эффект Керра) определялись направления постоянных дипольных моментов молекул [4]. Для расчетов были привлечены также данные по анизотропии показателя преломления в однородно ориентированных ЖК-образцах в нематической фазе.

Согласно [3], определение концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ и показателя преломления n растворов позволяет вычислить дипольный момент μ молекул растворенного вещества по формуле

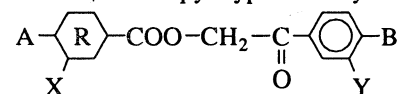
$$\mu^2 = \frac{27kT}{4\pi N_A} \frac{M_2}{\rho_1(\epsilon_1 + 2)^2} \left(\frac{\epsilon_{12} - \epsilon_1}{W} - \frac{n_{12}^2 - n_1^2}{W} \right), \quad (1)$$

где N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ρ – плотность, M – молекулярная масса, W – массовая доля исследуемого вещества в растворе; индексы 12 здесь и в дальнейшем относятся к раствору, 1 и 2 – к растворителю и растворенному веществу соответственно.

Экспериментально полученные зависимости $\epsilon_{12} - \epsilon_1 = f(W)$ и $n_{12}^2 - n_1^2 = \varphi(W)$ для растворов исследованных сложных эфиров в бензоле ($\epsilon_1 = 2.2825$; $n_1 = 1.5018$; $\rho_1 = 0.879$ г/см³ при 21°C) приведены на рис. 1. Определенные с использованием экспериментальных данных рис. 1 и формулы (1) значения $\mu_{\text{эксп}}$ ЖК-образцов представлены в табл. 1. Диэлектрические проницаемости растворов измерялись методом нулевых биений на частоте 700 кГц с использованием измерителя емкости Е-12-1 в титановом цилиндрическом конденсаторе с собственной емкостью 92.87 пФ. Для измерения показателей преломления применялся рефрактометр ИРФ-23 (измерения проводились по линии, соответствующей длине волны $\lambda = 5780$ Å).

Эффект Керра в растворах ЖК измерялся на установке с визуальным способом регистрации двойного лучепреломления при напряженностях переменного поля E до 5×10^5 В/см в ячейке с титановыми электродами длиной 2 см и зазором между ними 0.05 см [4]. Использованный для регистрации эффекта Керра эллиптический компен-

Таблица 1. Структура молекул и электрооптические характеристики фенилацильных эфиров общей формулы



№	A	X	R	Y	B	$(b_1 - b_2) \times 10^{25},$ см ³	$K_M \times 10^{10},$ см ⁵ /(300В) ²	$\mu_{\text{эксп}}, \text{Д}$	$\beta_{\text{эксп}}$	$\mu_{\text{теор}}, \text{Д}$
1	H ₁₅ C ₇	—	C ₆ H ₄	—	C ₆ H ₁₃	135	2.0	2.3	49	2.8
2	H ₁₃ C ₆	—	C ₆ H ₄	—	OC ₈ H ₁₇	175	—1.5	3.6(3.5)	56(57)	3.0
3	H ₁₇ C ₈ O	F	C ₆ H ₄	—	C ₆ H ₁₃	175	3.2	3.3	51	3.6
4	H ₁₇ C ₈ O	F	C ₆ H ₄	—	OC ₁₀ H ₂₁	215	—3.8	4.1(4.4)	61(60)	3.9
5	H ₁₃ C ₆	—	C ₆ H ₄	F	OC ₈ H ₁₇	175	—1.3	3.6	59	2.8
6	H ₉ C ₄	—	C ₆ H ₄	—	Br	110	—1.3	2.6	65	2.4
7	H ₉ C ₄	—	C ₆ H ₁₀	—	Br	80	—1.3	2.5	67	2.4
8	H ₇ C ₃ —C ₆ H ₁₀	—	C ₆ H ₄	F	OC ₈ H ₁₇	200	—10.7	3.7	75	2.8
9	H ₁₇ C ₈ O	F	C ₆ H ₄	—	C ₆ H ₁₀ —C ₃ H ₇	200	6.8	3.3	47	3.6

Примечание. Соединения 5 - 7 не имеют мезофаз, анизотропия их оптической поляризуемости была оценена по величине молярной рефракции в расплаве. В скобках указаны расчетные значения.

сатор имел оптическую разность фаз $1 \times 10^{-2} \times 2\pi$. Все измерения проводились при 21°C.

В табл. 1 приведены значения молярных констант Керра K_M исследованных веществ, определенных с использованием соотношения (2) [5].

$$K_M = \frac{6n_1}{(n_1^2 + 2)^2 (\epsilon_1 + 2)^2} \frac{M_2}{\rho_1} \times \frac{(\Delta n/E^2)_{12} - (\Delta n/E^2)_1}{W} \quad (2)$$

Зависимости удельного двойного лучепреломления растворенного вещества $(\Delta n/E^2)_{12} - (\Delta n/E^2)_1 \equiv K_{12} - K_1$ от его массовой доли в растворе W для исследованных фенилацильных эфиров в бензоле представлены на рис. 2.

Молярная константа Керра, согласно теории Ланжевена—Борна, связана с параметрами полярных анизотропных молекул следующим соотношением (в предположении одноосной симметрии электрических a_i и оптических b_i поляризуемостей молекул):

$$K_M = \frac{2\pi N_A}{9} \frac{(b_1 - b_2)}{45kT} \left[2(a_1 - a_2) + \frac{\mu^2}{kT} (3 \cos^2 \beta - 1) \right], \quad (3)$$

здесь β — угол между направлением постоянного дипольного момента μ и осью наибольшей поляризуемости молекулы b_1 [6].

Анизотропия деформационной поляризуемости $(b_1 - b_2) \equiv (a_1 - a_2)$ эфиров определялась по анизотропии молярных рефракций

$$\Delta R = R_e - R_o = [(n_e^2 - 1)/(n_e^2 + 2) - (n_o^2 - 1)/(n_o^2 + 2)] M/\rho$$

в нематической фазе. Показатели преломления обыкновенного n_o и необыкновенного n_e лучей измерялись методом призмы [7]. В табл. 1 приведены значения $(b_1 - b_2)$ для исследованных образцов. Соотношение (3) связывает величины K_M , $(b_1 - b_2)$, μ , полученные независимыми методами и, следовательно, позволяет определить углы $\beta_{\text{эксп}}$, значения которых также представлены в табл. 1.

Анализ экспериментальных данных (см. табл. 1) показывает, что при относительно небольшом интервале изменения величин дипольных моментов μ (2.3 - 4.1 Д) молярные постоянные Керра K_M исследованных веществ изменяются не только по величине (в несколько раз), но и по знаку. Такое изменение химической структуры молекул как замена концевой группировки $-C_nH_{2n+1}$ в кетонной части эфиров на $-OC_nH_{2n+1}$ увеличивает их дипольный момент (см. образцы 1 и 2, а также 3 и 4) и существенно влияет на угол β , следствием чего является изменение знаков молярных констант Керра при переходе от образца 1 к 2 и соответственно от 3 к 4, поскольку при этом величина β переходит свое "критическое" значение (54.7°), и второй член в формуле (3) становится отрицательным. Аналогичная замена концевых групп в фенилбензоатах приводит к тому же результату [8].

Включение атомов фтора в боковые цепи исследованных эфиров оказывает значительно меньшее влияние на их дипольные характеристики, чем замена концевых групп (образцы 2 и 5). Сравнение данных, полученных для образцов 1

и 6, позволяет также заключить, что замена алкильной группировки $-C_6H_{13}$ на атом брома лишь незначительно увеличивает дипольный момент эфира, но при этом изменяет угол его наклона к оси наибольшей поляризуемости (от 49 до 65°) и вызывает изменение знака молярной постоянной Керра с положительного на отрицательный.

Замена бензольного кольца на циклогексановое при переходе от образца 6 к 7 практически не влияет на дипольные характеристики этих молекул. Введение дополнительных циклогексановых колец в цепи фенилацильных эфиров (образцы 8 и 9) также практически не влияет на величины μ (образцы 5 и 8, 3 и 9), так как циклогексановое кольцо обладает небольшим собственным дипольным моментом [9], но существенно увеличивает K_M по абсолютной величине, что связано, в первую очередь, с изменением угла β в обсуждаемых образцах.

Проанализированные выше изменения полярных характеристик фенилацильных эфиров, очевидно, вызваны особенностями их дипольной структуры. Прежде всего следует отметить тот факт, что угол θ , который дипольный момент самой полярной из входящих в состав молекул эфиров

бензацильной группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ образует с пара-осью бензольного кольца, близок к "критическому" значению ($\theta = \pi - 132^\circ$) [9]. Поэтому суммарный дипольный момент молекулы эфира, куда этот групповой момент вносит максимальный вклад, образует с осью ее наибольшей вытянутости в зависимости от окружения угол, легко переходящий "критическое" значение (54.7°) в ту или иную сторону, вызывая смену знака молярных констант Керра.

Для сопоставления полученных данных с реальной структурой исследованных молекул был проведен теоретический расчет величин дипольных моментов изученных веществ с использованием векторной аддитивной схемы на основе известных дипольных моментов групп, входящих в их состав. Рассматривался двумерный случай, расчет производился по общей формуле

$$\mu = \left[\left(\sum_{i=1}^n m_{xi} \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^n m_{yi} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где m_{xi} и m_{yi} — проекции дипольных моментов полярных групп на выбранные оси координат, n — число полярных групп в составе молекулы.

Были использованы следующие значения групповых дипольных моментов и углов, кото-

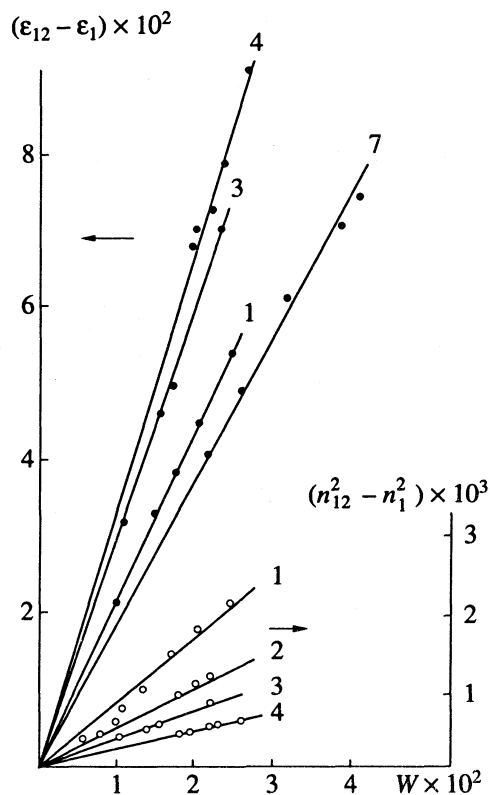


Рис. 1. Зависимости диэлектрического ($\epsilon_{12} - \epsilon_1$) и оптического ($n_{12}^2 - n_1^2$) инкрементов от массовой доли растворенного вещества W для растворов ряда исследованных образцов фенилацильных эфиров карбоновых кислот в бензоле; цифры у прямых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

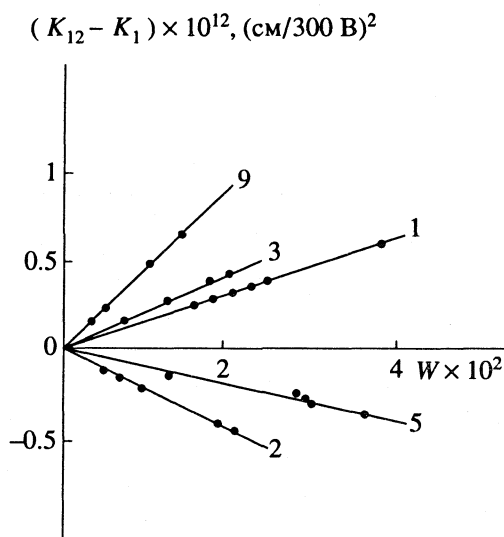


Рис. 2. Экспериментальные зависимости постоянной Керра ($K_{12} - K_1$) растворов ряда исследованных фенилацильных эфиров карбоновых кислот в бензоле от массовой доли растворенного вещества W , цифры у прямых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

рые они образуют с *пара*-осью бензольных циклов C_6H_5-Z [9]:

Z	COOCH ₃	COCH ₃	F	Br	CH ₃	OCH ₃
μ , D	1.83	2.96	1.47	1.57	0.37	1.28
θ , град	110	132	0	0	0	72

Все конформации мезогенных ядер молекул эфиров, реализуемые в предположении полной свободы вращения вокруг *пара*-осей бензольных циклов и мостиковых $-CH_2-$ групп, считались равновероятными. Таким образом, значения μ_i вычислялись для каждой конкретной конформации молекулы по формуле (4), и затем рассчиты-

валось значение $\mu_{теор} = (1/z) \sum_{i=1}^z \mu_i$, где z – число

возможных конформаций. На рис. 3 в качестве примера приведены четыре возможные конформации центральной части молекулы эфира 4 (содержащей наибольшее количество полярных групп), каждая из которых дает еще три варианта конформаций в соответствии с различными возможностями направлений роста цепи (отмечены пунктирными линиями на рис. 3). Следовательно, для этого эфира могут быть реализованы 16 конформаций мезогенного ядра молекулы. Вычисленные при сделанных предположениях значения

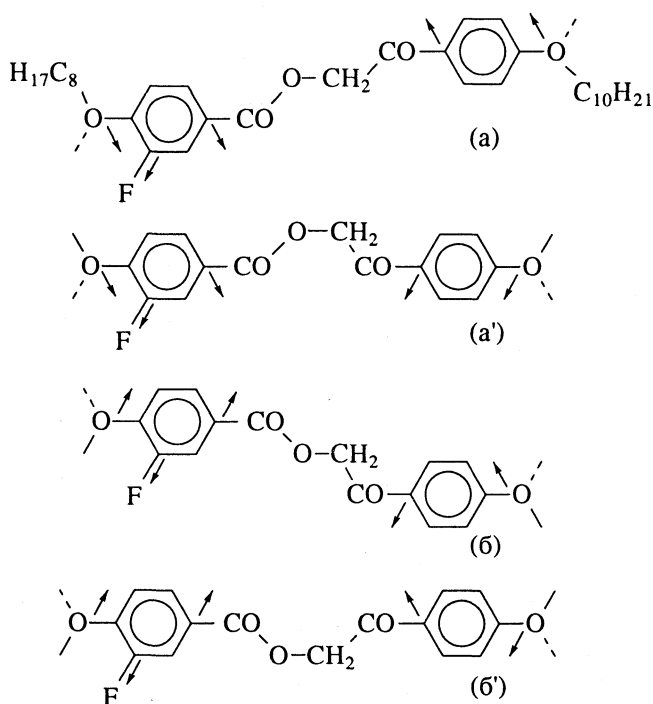


Рис. 3. Возможные конформации мезогенного ядра молекулы образца 4. Стрелками обозначены групповые дипольные моменты.

$\mu_{теор}$ для всех исследованных веществ приведены в табл. 1.

Сравнение $\mu_{теор}$ с соответствующими экспериментальными характеристиками позволяет заключить, что для образцов 3, 4, 6, 7, 9 они достаточно близки, но несколько больше различаются для образцов 1, 2, 5 и 8, хотя и подтверждают общую картину изменения дипольных моментов эфиров в связи с изменениями в их химической структуре. Тот факт, что значение $\mu_{эксп}$ для образцов 2, 5, 8 заметно превышает $\mu_{теор}$, может свидетельствовать о большей вероятности конформаций типа (а'), (б'), указанных на рис. 3 для эфирных молекул, имеющих атом фтора и оксиметильную концевую группу в кетонной части. Среди ряда возможных конформаций именно такие дают значения $\mu_{теор}$, наиболее близкие к экспериментально полученным. В отличие от образцов 2, 5, 8 для фенилацильного эфира 1 значение $\mu_{эксп} < \mu_{теор}$, что может свидетельствовать о преимуществе *транс*-конформации (типа (а), (б) на рис. 3) для его молекулярной цепи.

Приведенный анализ полярной структуры фенилацильных эфиров показывает, что включение атомов фтора в различные части их молекул различным образом влияет на возможность свободы вращения в молекулярных цепях. Так, присутствие атома фтора в кислотной части молекул эфиров практически не препятствует полной свободе вращения вокруг *пара*-осей бензольных колец и $-CH_2-$ групп (образцы 3, 4, 9). Напротив, если фтор содержится в кетонной части молекул, количественное соответствие между экспериментальными и теоретическими значениями дипольных моментов может быть достигнуто лишь при условии учета значительной заторможенности вращения в молекулярных цепях (образцы 5 и 8).

Принимая во внимание, что длина алифатических концевых групп практически не влияет на величину постоянных дипольных моментов молекул рассматриваемых эфиров, можно также рассчитать μ и β для образцов 2 и 4, опираясь на соответствующие экспериментальные величины для образцов 1 и 3 [8, 10]. Поскольку их структуры отличаются лишь заменой метиленовых концевых группировок на оксиметиленовые, то суммарный дипольный момент и угол его наклона β для соединения 2 (аналогично для 4) может быть рассчитан с использованием $\mu_{эксп}$ и $\beta_{эксп}$ образца 1 (3 для 4) и группового дипольного момента метоксифенила $C_6H_5-OCH_3$. Полученные этим способом расчетные значения μ и β приведены в табл. 1 в скобках и, как видно, близки к соответствующим экспериментальным значениям.

Таким образом, результаты настоящей работы свидетельствуют об эффективности применения электрооптических и диэлектрических исследований растворов ЖК-веществ для анализа

полярной структуры их молекул. Изучение эффекта Керра и диэлектрической поляризации растворов фенилацильных эфиров позволило проанализировать закономерности изменения дипольных характеристик при вариациях структуры полярных концевых групп и боковых заместителей.

Авторы благодарят А.П. Ковшика за проведение измерений оптической анизотропии образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Torgova S.I., Karamysheva L.A., Agafonova I.F., Narkevich Yu.S.* // *Liq. Cryst.* 1991. V. 10. No. 6. P. 881.
2. *Guggenheim E.A., Smith J.W.* // *Trans. Farad. Soc.* 1949. V. 45. P. 714; 1950. V. 46. P. 394.
3. *Стюарт Г.* Структура молекул. Физические методы изучения. Киев: ОНТИ, 1937. С. 104.
4. *Цветков В.Н., Маринин В.А.* // *ЖЭТФ.* 1948. Т. 18. С. 641.
5. *Рюмцев Е.И., Ротинян Т.А., Ковшик А.П. и др.* // *Оптика и спектроскопия.* 1976. Т. 41. С. 65.
6. *Дебай П., Закк Г.* Теория электрических свойств молекул. М.: ОНТИ, 1936. С. 124.
7. *Ковшик А.П., Дените Ю.Н., Рюмцев Е.И., Цветков В.Н.* // *Кристаллография.* 1975. Т. 20. № 4. С. 861.
8. *Рюмцев Е.И., Ротинян Т.А., Ковшик А.П., Агафонов М.А.* // *Оптика и спектроскопия.* 1985. Т. 59. № 1. С. 131.
9. *Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А.* Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 246 с.
10. *Рюмцев Е.И., Ковшик А.П., Рагимов Д.А. и др.* // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 10. С. 2632.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ОЦЕНКА ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА АРОМАТИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

© 1993 г. Н. Н. Андреев, Ю. И. Кузнецов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 06.12.91 г.

Показана возможность количественной оценки давления насыщенного пара органических соединений на базе принципа линейности свободных энергий. Предложены новые структурные характеристики — ξ_R -константы, отражающие вклад заместителя в свободную энергию испарения замещенных ароматических соединений и позволяющие при использовании корреляционных методов с высокой точностью прогнозировать давление насыщенного пара широкого круга жидких ароматических веществ.

Информация о давлении насыщенного пара (p) органических соединений важна для различных областей химии — газовой хроматографии, химии душистых веществ, противокоррозионной защиты (летучие ингибиторы коррозии) и др. В литературе накоплен и обобщен в [1, 2] значительный экспериментальный материал, дающий возможность подробного изучения влияния на величину p химической структуры органических соединений. В [3] предложен полуэмпирический метод оценки p алифатических соединений, основанный на концепции аддитивности групповых вкладов. Однако для ароматических соединений исследования носили чисто качественный характер, что не позволяло систематизировать данные и тем более прогнозировать p .

Это представляется странным, поскольку реакционная способность органических соединений, выраженная в виде $\lg K$, $\lg k$ или других пропорциональных изменению свободной энергии (ΔG) или свободной энергии активации (ΔG^*) параметров, давно и успешно оценивается количественно с помощью принципа линейности свободных энергий (ЛСЭ) [4], причем именно ароматические структуры служат в силу своей конформации и электронного строения наиболее удобными моделями для его приложения.

В соответствии с принципом ЛСЭ, изменения ΔG или ΔG^* ($\Delta\Delta G$, $\Delta\Delta G^*$), вызванные варьированием заместителя (R) в реагенте общей формулы RXY (где X — остов молекулы, а Y — ее реакционный центр (РЦ)) линейны в сериях однотипных реакций с различными субстратами. Более того линейность изменения ΔG или ΔG^* , связанная с варьированием R сохраняется и при изменении природы X или Y, но в более ограниченных пределах. Например σ_R -константы Гаммета используются как для учета электронного влияния R в m - и p -замещенных бензойных кислотах, из величин ρK_a которых они были определены, так и для оценки реакционной способности замещенных фено-

лов, бензамидов, бензоилхлоридов, аналогичных производных нафталина и некоторых других.

Важную роль в химии играют и предложенные Ханчем π_R -константы гидрофобности, позволившие учитывать сольватационные эффекты реагентов [5]. Несмотря на определенное подобие констант π_R электронным константам R их расчет проводился не из стандартных химических реакций, а исходя из способности ароматических соединений распределяться в двух несмешивающихся фазах системы октанол–вода. Существенно, что в этом случае рассматривается уже физико-химический процесс, который в отсутствие специфической сольватации вещества может быть представлен как результат “физического” взаимодействия при переходе исследуемых веществ из одной фазы в другую, резко отличающуюся диэлектрической проницаемостью.

Успехи применения принципа ЛСЭ в таком виде, а также связь значений p жидких при исследуемой температуре соединений со стандартным значением ΔG системы при испарении [6]:

$$\ln p = -\Delta G_{\text{исп}}/RT$$

привели нас к выводу о возможности приложения указанного принципа для прогнозирования p ароматических соединений. Проверке этого предположения и посвящена данная работа.

Очевидно, что подобно тому как σ_R -константы электронного влияния заместителей R не могут описывать его гидрофобность (для чего и понадобилось введение π_R -констант), так и при рассмотрении агрегатного превращения вещества — испарения, необходимо использовать другую стандартную серию, а следовательно, и новые характеристики R. Введем их по аналогии с [5],

принимая за стандартную серию монозамещенные бензолы:

$$\xi_R = \lg p^R - \lg p^H = -(\Delta G_{\text{исп}}^R - \Delta G_{\text{исп}}^H) / 2.3RT, \quad (1)$$

где p^R и p^H – давления насыщенного пара замещенного и незамещенного бензолов, а $\Delta G_{\text{исп}}^R$ и $\Delta G_{\text{исп}}^H$ – стандартные изменения свободной энергии при их испарении.

Для расчета ξ_R -констант, а также анализируемых ниже значений $\lg p$ использовали данные по летучести органических соединений, приведенные в [1, 2] в виде таблиц $T_{\text{кип}}-p$ - и $p-T$ -зависимостей. Величины $\lg p$ жидких при 293 К соединений, определяли экстраполяцией к данной температуре прямых $\lg p - 1/T$. Расчет проводили методом наименьших квадратов по пяти и более точкам. Его точность оценивали по корреляционным коэффициентам (r), характеризующим адекватность описания данных линейной функцией, и считали достаточной при $r > 0.999$. В случае расхождений результатов математической обработки данных [1] и [2] в расчет принимали данные [2].

В соответствии с формулировкой принципа ЛСЭ наличие линейной корреляции между $\lg p$ и рассчитанными нами ξ_R -константами (табл. 1) в рамках реакционных серий, отличных от стандартной, является доказательством его применимости к процессу испарения. Рассмотрим сначала монозамещенные нафталина, как ближайшего ароматического гомолога бензола (рис. 1). Математическая обработка данных свидетельствует о том, что величины $\lg p$ жидких при исследуемой температуре представителей этого ряда описываются корреляционным уравнением:

$$\lg p = -0.67 + 0.82\xi_R, n = 21, r = 0.998, s = 0.06, \quad (2)$$

где s – величина среднеквадратичного отклонения, а n – число соединений.

Аналогичный результат был получен и для монозамещенных тиафена–ароматического гетероциклического соединения, близкого по химическим свойствам к бензолу:

$$\lg p = 1.76 + 0.90\xi_R, n = 9, r = 0.997, s = 0.04. \quad (3)$$

В соответствии с принятой в корреляционном анализе системой оценок [7], адекватность описания $\lg p$ корреляционными уравнениями (2) и (3) может быть классифицирована как “превосходная”, что позволяет использовать разработанную систему ξ_R -констант и аппарат корреляционного анализа для прогнозирования p различных ароматических соединений. При этом сравнение коэффициентов перед ξ_R в уравнениях (2), (3) и вытекающем из (1):

$$\lg p = 1.87 + 1.00\xi_R \quad (4)$$

(где 1.87 – $\lg p$ бензола), свидетельствующее о пропорциональности, но не о равенстве вкладов R в $\lg p$, позволяет утверждать, что подход, осно-

Таблица 1. Значения ξ_R для различных заместителей

R	$-\xi_R$	R	$-\xi_R$	R	$-\xi_R$
–Br	1.39	–CCH ₃ CH ₂	1.60	–C ₉ H ₁₉	4.06
–Cl	0.93	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{–C–} \end{array}$		–C ₁₀ H ₂₁	4.45
–CCl ₃	2.59	–C ₂ H ₅	2.73	–C ₁₁ H ₂₃	4.83
–CF ₃	0.40			–C ₁₂ H ₂₅	5.17
–CN	2.09	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{–C–} \end{array}$		–C ₁₃ H ₂₇	5.75
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{–C–} \end{array}$		–OC ₂ H ₅	2.53	–C ₁₄ H ₂₉	5.84
–C–Br	2.62	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{–CH}_2\text{OCCH}_3 \end{array}$	2.57	–F	0.12
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{–C–} \end{array}$		–C ₃ H ₇	1.48	–H	0.00
–C–Cl	2.19	–CH(CH ₃) ₂	1.35	–I	1.97
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{–C–} \end{array}$				–NO ₂	2.49
–C–H	2.00	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{–COC}_3\text{H}_7 \end{array}$	2.82	–NH ₂	2.12
–CH ₃	0.56	–C ₄ H ₉	1.96	–NHNH ₂	3.43
–CH ₂ OH	2.76	–C ₄ H ₉ –изо	1.72	–NHCH ₃	2.32
–C ₂ H ₃	1.39	–C ₄ H ₉ –втор	1.73	–N(CH ₃) ₂	2.12
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{–C–} \end{array}$		–C ₄ H ₉ –трет	1.66	–NHC ₂ H ₅	2.39
–C–CH ₃	2.38	–C ₅ H ₁₁	2.43	–NC ₆ H ₅	4.41
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{–COCH}_3 \end{array}$	2.15	–C ₆ H ₁₃	2.88	–CH ₃	
–CH ₂ CH ₂ Br	2.62	–C ₇ H ₁₅	3.27	–OCH ₃	1.44
–C ₂ H ₅	1.01	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6 \\ \\ \text{–CH}_2\text{NHCH}_2 \end{array}$	4.90	–OC ₂ H ₅	1.80
–CHCH ₂ CHO	3.54	–C ₈ H ₁₇	3.70	–SO ₂ Cl	3.13
–CHCH ₂ CH ₃	1.69			–SH	1.52
				–SeC ₆ H ₅	4.32

ванный на использовании методов ЛСЭ для ароматических соединений, более строг, чем использование принципа аддитивности вкладов [3].

Однако для широкой практической реализации этого метода необходимо решение ряда вопросов, важнейший из которых – о взаимном влиянии нескольких R на величину p ароматического соединения. Простейшее его решение заключается в закреплении одного из R в качестве формального РЦ, по отношению к которому рассматривается расположение других R .

Несмотря на то, что вероятность взаимодействия между заместителями R зависит как от их химической природы, так и от взаимного расположения, рассмотрим доступные данные по всем замещенным толуолам, хлор-, бром- и этилбензолам (рис. 1):

толуолы:

$$\lg p = 1.26 + 0.86\xi_R, n = 27, r = 0.981, s = 0.01, \quad (5)$$

этилбензолы:

$$\lg p = 0.75 + 0.78\xi_R, n = 16, r = 0.982, s = 0.09, \quad (6)$$

хлорбензолы:

$$\lg p = 0.89 + 0.84\xi_R, n = 17, r = 0.976, s = 0.13, \quad (7)$$

бромбензолы:

$$\lg p = 0.47 + 0.84\xi_R, n = 11, r = 0.976, s = 0.09. \quad (8)$$

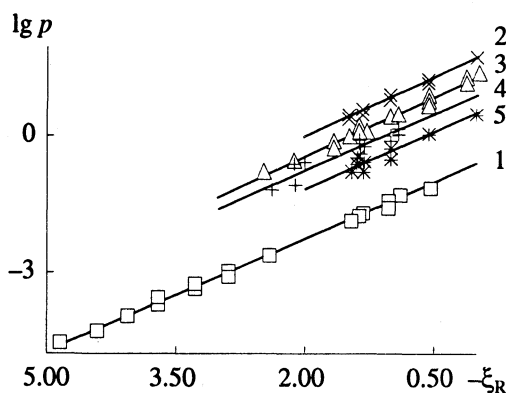


Рис. 1. Зависимость $\lg p$ монозамещенных нафталинов (1), тиюфенов (2), толуолов (3), хлорбензолов (4) и бромбензолов (5) от ξ_R .

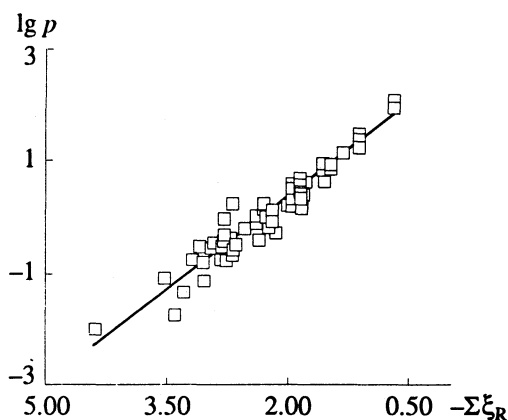


Рис. 2. Зависимость $\lg p$ дизамещенных бензолов от $\Sigma \xi_R$.

Нетрудно заметить, что величины $\lg p$ вполне удовлетворительно описываются на базе ξ_R -констант. Характерно, что величины $\lg p$, например этил-, хлор- и бромтолуолов; хлор- и бромэтилбензолов, рассчитанные по различным уравнениям, весьма близки к экспериментальным. Невелики различия и коэффициентов перед ξ_R во всех уравнениях, а их свободные члены отличаются от $\lg p$ бензола на величины, близкие ξ_R -константам групп, условно закрепленных в данных сериях (CH_3 – у толуолов, Br – у бромбензолов и т.п.). Это, с одной стороны, свидетельствует, о возможности объединения указанных серий соединений в единую, с другой – позволяет сделать предположение о приближительной аддитивности вкладов заместителей в $\lg p$ в рамках серии.

Подтверждение последнему предположению может дать анализ более широкой (относительно уже рассмотренных) выборки дизамещенных бензолов. Действительно, приведенные на рис. 2 данные и результаты их математической обработки:

$$\lg p = 1.66 + 0.83 \Sigma \xi_R, n = 65, r = 0.975, s = 0.13 \quad (9)$$

свидетельствуют о возможности прогнозирования $\lg p$ для исследуемых соединений при учете $\Sigma \xi_R$. Однако, необходимо отметить, что коэффициенты перед ξ_R в уравнениях (5) – (9), относящихся к дизамещенным соединениям, систематически меньше единицы. С нашей точки зрения, это

является следствием взаимодействия между R, повышающих летучесть соединений, и не позволяет, по крайней мере в рамках серии, включающей *o*-дизамещенные (где такие взаимодействия наиболее вероятны), делать вывод о строгом соблюдении принципа независимости вкладов R. Более подробно вклад *орто*-эффектов в величину p ароматических соединений будет рассмотрен нами в последующих публикациях.

Итак, приведенные данные свидетельствуют о возможности прогнозирования с использованием методов ЛСЭ и разработанной системы ξ_R -констант давления насыщенного пара ароматических соединений на базе их структурной формулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник химика. М.; Л.: Госхимиздат, 1962. Т. 1. 1231 с.
2. Boublik T., Fried V., Hala E. The vapour pressure of pure substances. Amsterdam: Elsevier, 1988. 972 p.
3. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. Л.: Химия, 1981. 304 с.
4. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 534 с.
5. Hansch C., Leo A. Correlation analysis in chemistry and biology. N.Y.: J. Wiley, 1981. 339 p.
6. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 1. 624 с.
7. Jaffe H. // Chem. Rev. 1953. V. 53. P. 191.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544

КРИТЕРИИ РЕАЛИЗАЦИИ РЕЖИМОВ ДВИЖЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ЗОНЫ ДЛЯ СЛУЧАЯ ВНУТРИДИФфуЗИОННОЙ КИНЕТИКИ МЕЖФАЗНОГО МАССООБМЕНА

© 1993 г. Ю. Я. Лебедев

Санкт-Петербургский технический университет

Поступила в редакцию 12.08.92 г.

Сформулированы определения квазиравновесного, неравновесного и переходного режимов движения зоны для случая, когда межфазный массообмен в колонке характеризуется линейной изотермой распределения и внутридиффузионной кинетикой. В основу формулировок положены понятия об информативной области зоны и мере (степени) неравновесности межфазного массообмена. Установлены критерии реализации режимов по степени неравновесности (определяющие критерии) и по обобщенным координатам времени и длины (дополняющие критерии).

По степени отклонения межфазного массораспределения от равновесия различают квазиравновесный (КВ) [1], неравновесный (НР) [2, 3] и переходный (ПР) [3, 4] режимы хроматографии. В работах [1 - 3, 5] критерии реализации перечисленных режимов еще весьма условны. Они конкретны в [4], однако достигается конкретность построением критериев не по главному признаку – степени неравновесности межфазного массообмена, а по второстепенному – времени хроматографического эксперимента по отношению к среднему времени межфазного массообмена, что снижает общность подхода. Для более строгих формулировок режимов воспользуемся понятиями об информативной области зоны (ИОЗ) [4, 6] и степени неравновесности межфазного массообмена [6]

$$\eta_j \equiv \ln(a_j/\Gamma c), -\infty < \eta_j < \infty, j = r, R, \quad (1)$$

где $a_j(x, t)$, $c(x, t)$ – концентрации компонента зоны в неподвижной (a_r – локальная, a_R – средняя), и подвижной фазах в точке колонки с координатой “ x ” и в момент времени “ t ”; Γ – коэффициент равновесного распределения компонента при линейной изотерме массообмена.

Учитывая результаты детального анализа для степени неравновесности в пределах хроматографической зоны [6], рационально принять, что вещество зоны движется в КВ-режиме, когда любая концентрационная точка ИОЗ удовлетворяет критерию

$$|\eta_R| \leq 0.3, \quad (2)$$

и вещество зоны движется в НР-режиме, когда любая концентрационная точка ИОЗ удовлетворяет противоположному критерию, т.е.

$$|\eta_R| > 0.3. \quad (3)$$

Как показано в [4], для полной картины о движении зоны необходимо ввести понятие “переходно-

го” режима. Переходным будем считать такой режим движения вещества зоны, в котором часть концентрационных точек ИОЗ удовлетворяет критерию (2), а другая часть точек – критерию (3). Воспользуемся неравенствами (2), (3) и характеристиками η_R^- и η_R^+ (рис. 1) для записи критериев в форме, более удобной для применения:

$$|\eta_R^-| \leq 0.3 \text{ (КВ),}$$

$$|\eta_R^+| > 0.3 \text{ (НР),}$$

$$|\eta_R^+| \leq 0.3 \text{ и } |\eta_R^-| > 0.3 \text{ (ПР),} \quad (4)$$

где параметры η_R^+ , η_R^- , как видно из рис. 1, имеют смысл степеней неравновесности в крайних точках ИОЗ – в точке $t^-(V^-)$ и точке $t^+(V^+)$ соответственно.

В существовании режимов движения зоны, отвечающих требованиям (2), (3) или (4), легко убедиться по рис. 1. На нем приведены типичные для каждого из режимов концентрационные профили вещества зон и кривые распределения степени неравновесности $\eta_R(t)$ в пределах зон. Кривые построены по уравнениям неравновесной хроматографии [4, 6] при учете внутридиффузионного механизма кинетики межфазного массообмена для хроматографической системы, характеризующейся независимыми параметрами

$$h, s, R, \alpha, u, \Gamma, D_a \text{ или } V_{CB}, V_{Si}, R, v, \Gamma, D_a \quad (5)$$

и безразмерными координатами [2 - 6]

$$\lambda \equiv 3(1 - \alpha)\Gamma D_a h / \alpha u R^2 = 3\Gamma D_a V_{Si} / v R^2,$$

$$\tau_x \equiv D_a R^{-2}(t - x/u) = (D_a/R^2 v)(V - V_{CB}); \quad (6)$$

h, s – высота и площадь колонки; V_{CB}, V_{Si} – объемы подвижной и неподвижной частей в колонке; R – средний радиус зерен пористого материала; α – по-

розность; $u(v)$ – линейная (объемная) скорость элюции; D_a – эффективный коэффициент диффузии компонента в порах зерна; t – время; V – объем элюента ($V = \alpha u s t = v t$). На рис. 1 отчетливо прослеживается отмеченная ранее [6] особенность: степень неравновесности η_R в пределах ИОЗ всегда отрицательного знака при движении зоны в НР-режиме (кривая 1') и разных знаков – в ПР- и КВ-режимах (кривые 2', 3').

Найдем теперь критерии реализации режимов по безразмерным координатам длины λ или времени τ_x (так называемые “дополняющие” критерии в отличие от “определяющих” (2), (3)). Они удобны с практической точки зрения, так как позволяют охарактеризовать режим движения вещества зоны либо по заданным параметрам (5) системы, либо по экспериментальным кривым элюции. Для установления дополняющих критериев, воспользуемся теоретическими зависимостями характеристик η_R^- , η_R^* , η_R^+ зоны от координат λ и τ_x^- , τ_x^* , τ_x^+ (рис. 2). Последние построены по уравнениям, выведенным в [6]. Наблюдается не только количественное, но и качественное отличие зависимостей η_R^+ (кривые 1', 1) от зависимостей η_R^* , η_R^- (кривые 2, 2', 3, 3'): первые проходят через максимум, а вторые – монотонны. Экстремальность кривой $\eta_R^+(\lambda)$ имеет место при $\lambda = 0.95$ ед., что отвечает общему правилу [6, 7].

Отбор допустимых значений λ , τ_x для каждого режима проведем с учетом хода кривых на рис. 2 и критериев (4). Анализ дает: КВ-режим движения вещества зоны реализуется при

$$\tau_x \geq 1.8 \text{ или } \tau_x^* \geq 2.5 \text{ или } \lambda \geq 8; \quad (7)$$

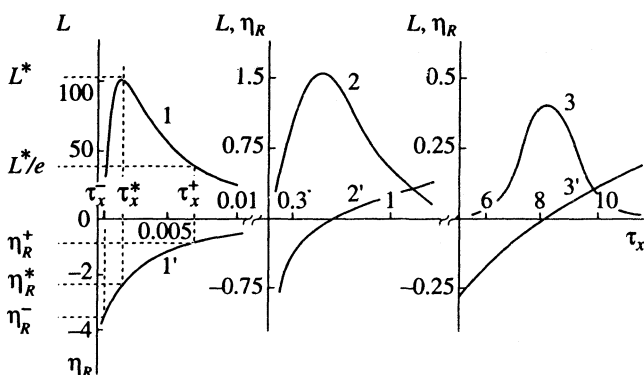


Рис. 1. Элюционные кривые (1 - 3) в относительных координатах и кривые распределения степени неравновесности (1' - 3') вдоль зон при значениях λ : 0.1 (1, 1') – неравновесный режим; 2.0 (2, 2') – переходный режим; 2.5 (3, 3') – квазиравновесный режим (Q – общая масса компонента, $e = 2.7$); $L = c/(QD_a/\alpha u s R^2)$.

НР-режим движения вещества зоны реализуется при

$$\tau_x \leq 0.03 \text{ или } \tau_x^* < 0.008 \text{ или } \lambda < 0.22; \quad (8)$$

ПР-режим движения вещества зоны реализуется при

$$0.03 < \tau_x < 1.8 \text{ или } 0.008 < \tau_x^* < 2.5 \\ \text{или } 0.22 < \lambda < 8. \quad (9)$$

Подчеркнем, что в критериях (7) - (9) по переменной τ_x последняя обязательно принадлежит интервалу ИОЗ (по существу вместо τ_x можно писать τ_x^- в (7) и τ_x^+ в (8)). Таким образом, из (7) - (9) следует, что квазиравновесный режим реализуется, когда среднее время $\bar{t}_x$ задержки зоны ($\bar{t}_x = (1 - \alpha) Gh/\alpha u$) или реальное время t_x^* задержки зоны ($t_x^* = t^* - x/u$, где t^* – время удерживания вещества зоны) превышают среднее время $\bar{t}_R$ диффузии компонента ($\bar{t}_R = R^2/15D_a$) в зерне как минимум в 40 или 35 раз соответственно (т.е. $\bar{t}_x > 40\bar{t}_R$ или $t_x^* > 35\bar{t}_R$), а неравновесный режим реализуется, когда $\bar{t}_x \leq \bar{t}_R$ или $\bar{t}_R < 0.1\bar{t}_R$; переходный же режим реализуется при условии $\bar{t}_R < \bar{t}_x < 40\bar{t}_R$ или $0.1\bar{t}_R < t_x^* < 35\bar{t}_R$.

Критерии реализации режимов (7) - (9) несколько отличаются от критериев [4], полученных из менее строгих исходных предпосылок, причем наибольшее расхождение имеет место для КВ-режима. Отличие же критериев (7) - (9) от критериев [5] – более существенное (прежде всего из-за отсутствия в [5] понятия о переходном режиме).

Очевидно, что если за основу формулировок (2) - (3) режимов положить неравенства с границей, отличающейся от 0.3 ед. (например,

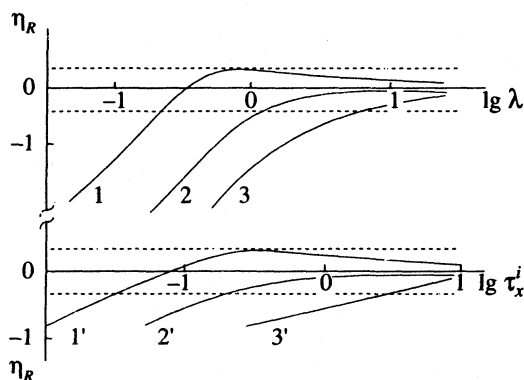


Рис. 2. Кривые распределения степени неравновесности для характерных точек зоны от безразмерных координат длины λ и времени τ_x : 1, 1' – η_R^+ ; 2, 2' – η_R^* ; 3, 3' – η_R^- . Индекс “i” принимает символы “+” – для кривой 1', “*” – для кривой 2', “–” – для кривой 3'.

0.2 или 0.4 ед.), то критерии (7) - (9) видоизменяются. Выбор границы в 0.3 ед. наиболее рационален, так как обеспечивает однозначность критериев по переменным λ и τ_x и различие режимов по кинетико-динамическим закономерностям (отличительные особенности режимов анализируются в [2, 3, 5]). Так, занижение в (2), (3) границы (менее 0.3 ед.) привело бы к разбивке каждого из критериев (8) для НР-режима на промежуточные (из-за экстремальности кривых η_R^+ на рис. 2); завышение же оценки на неравновесность (граница более 0.3 ед.) привело бы к нивелированию различий в свойствах режимов ПР, НР и наделению КВ-режима не характерными для него свойствами неравновесного режима.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бреслер С.Е., Уфлянд Я.С. // Журн. техн. физики. 1953. Т. 23. № 8. С. 1443.
2. Лебедев Ю.Я., Самсонов Г.В. // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. № 6. С. 1109.
3. Елькин Г.Э., Лебедев Ю.Я., Самсонов Г.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. А17. № 8. С. 1870.
4. Лебедев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 755, 761.
5. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. // Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. С. 171.
6. Лебедев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 765.
7. Лебедев Ю.Я. // Там же. 1991. Т. 65. № 10. С. 2607.

УДК 539.1.073.3;539.12.04

ИНИЦИИРОВАННОЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЕМ
ВСКИПАНИЕ ПЕРЕГРЕТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 1993 г. Н. Н. Данилов, Е. Н. Силицын

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург

Поступила в редакцию 11.11.92 г.

Экспериментально исследована кинетика инициированного зародышеобразования в перегретых ацетоне, метаноле, этаноле и *n*-бутаноле. Изучена зависимость вероятности вскипания перегретого метанола от мощности источников γ -излучения. Показано, что мерой устойчивости перегретой жидкости относительно инициирующего воздействия ионизирующего излучения является изобарно-изотермическая работа образования пузырька критического размера.

В зависимости от способа возникновения зародышевого пузырька пара в перегретой (метастабильной) жидкости можно подразделить возможные процессы вскипания на три типа: вскипание на готовых центрах, т.е. пузырьках пара и газа, взвешенных в жидкости или сидящих на стенках сосуда; спонтанное вскипание на центрах, возникших вследствие термодинамических флуктуаций; инициированное вскипание, т.е. такое, когда энергия, необходимая для образования парового зародыша, поставляется извне посредством излучения (быстрые частицы, γ -кванты, фотоны).

В данной работе экспериментально исследована кинетика спонтанного и инициированного зародышеобразования в перегретом ацетоне и спиртах – метаноле, этаноле и *n*-бутаноле. Опыты проводили в миниатюрной чистой пузырьковой камере. Перегрев жидкости осуществляли в термостатируемом стеклянном капилляре с рабочим объемом $V = 0.15 \text{ см}^3$ путем быстрого уменьшения давления. Определяли среднее время жизни (ожидания вскипания) перегретой жидкости $\bar{\tau} = 1/JV$ (J – частота зародышеобразования) [1, 2] по результатам 20 – 400 измерений при каждом значении температуры и давления. При атмосферном давлении и давлении $p = 0.98 \text{ МПа}$ прослежено изменение среднего времени жизни $\bar{\tau}$ от часа до 0.1 с в естественных условиях и в поле γ -излучения. В качестве ионизирующего излучения использовали источники ^{60}Co с энергией γ -квантов $E_\gamma = 1.17$ и 1.33 МэВ и ^{137}Cs с энергией $E_\gamma = 662 \text{ МэВ}$. Мощности экспозиционной дозы от этих источников в области рабочего капилляра пузырьковой камеры составляли 0.06 – 540 МР/ч .

На рис. 1 приведены результаты измерений температурной зависимости среднего времени жизни $\bar{\tau}$ перегретого метанола при атмосферном давлении в естественных условиях (кривая 1) и в поле γ -излучения различной интенсивности (кривые 2 – 8). Аналогичные зависимости $\bar{\tau}(T)$ получены для других жидкостей, характер изменения $\bar{\tau}$ от температуры сохраняется при давлении 0.98 МПа. Из опытов в естественных условиях выявлен участок интенсивного спонтанного вскипания перегретых жидкостей, для которого характерно резкое уменьшение величины $\bar{\tau}$ с ростом температуры в интервале менее одного

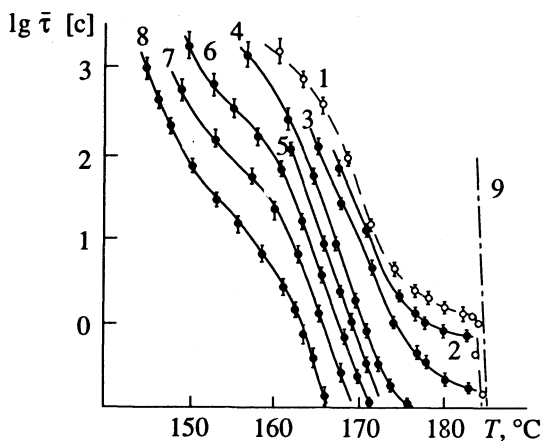


Рис. 1. Температурные зависимости среднего времени жизни перегретого метанола при атмосферном давлении: 1 – опыты в естественных условиях (штриховая линия); 2 – 8 – в поле γ -излучения с мощностью экспозиционной дозы 0.06 (2), 0.24 (3), 1.85 (4), 3.19 (5), 12.1 (6), 39.6 (7) и 540 МР/ч (8); штрих-пунктирная линия – расчет по теории гомогенного зародышеобразования (9).

градуса (крутой участок на рис. 1). Положение этого участка и температурная зависимость среднего времени жизни хорошо согласуются с результатами расчета по теории гомогенного зародышеобразования [1, 2], показанного на рис. 1 штрих-пунктиром (кривая 9).

К границе спонтанного вскипания примыкает область радиационной чувствительности перегретой жидкости. На опыте инициирующий фактор излучения проявляется в увеличении с ростом интенсивности γ -источников вероятности зародышеобразования (уменьшении времени $\bar{\tau}$) в метастабильной жидкости и ее распада. Преждевременное вскипание перегретой жидкости наблюдается и в естественных условиях при относительно больших средних временах жизни. Как видно из рис. 1, экспериментальные точки в отсутствие внешнего облучения γ -источником лишь при временах $\bar{\tau} \leq 1.5$ с следуют теоретическому ходу величины $\bar{\tau}(T)$, характерному для спонтанного зародышеобразования. Затем изобара $\bar{\tau}(T)$ имеет своеобразный излом и участки с примерно постоянной радиационной чувствительностью и экспоненциальной частью с еще одной точкой перегиба при удалении от границы спонтанного вскипания на 20 - 30 К. Такие участки воспроизводятся на всех изобарах $\bar{\tau}(T)$, полученных в естественных условиях и в поле γ -квантов, и с увеличением интенсивности излучения смещаются в область меньших времен жизни и температур. Зависимость от мощности экспозиционной дозы γ -излучения I температуры достижимого перегрева метанола T_m при атмосферном давлении и фиксированных средних временах жизни $\bar{\tau} = 5$ с показана на рис. 2.

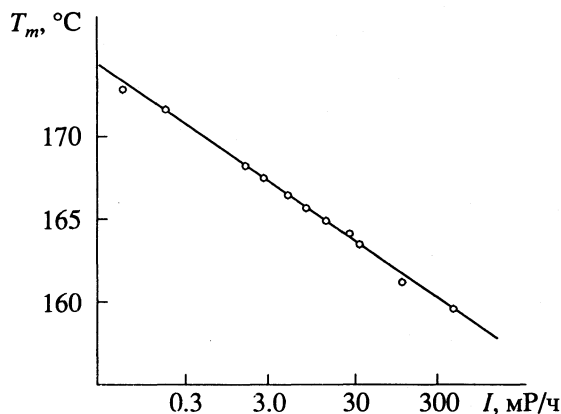


Рис. 2. Зависимость от мощности дозы γ -излучения максимальной температуры вскипания перегретого метанола при атмосферном давлении и средних временах жизни $\bar{\tau} = 5$ с.

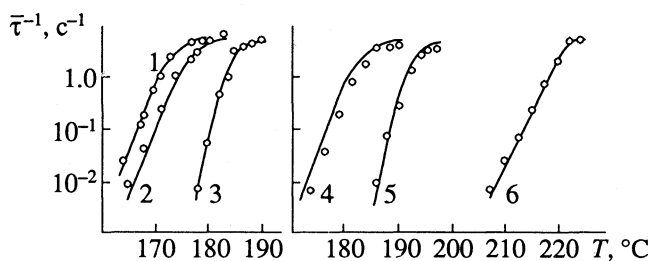


Рис. 3. Частота инициированного зародышеобразования в перегретых жидкостях: 1, 3 – ацетон при атмосферном давлении (1) и $p = 0.98$ МПа (3); 2 – метанол при $p = 0.1$ МПа; 4, 5 – этанол при $p = 0.1$ (4) и 0.98 МПа (5); 6 – н-бутанол при $p = 0.1$ МПа. Точки соответствуют экспериментам при мощности экспозиционной дозы γ -источника $I = 0.24$ МР/ч, сплошные линии – расчету с использованием кривой для ацетона при $p = 0.1$ МПа.

Подобие изобар $\bar{\tau}(T)$, снятых в естественных условиях при $\bar{\tau} > 1.5$ с и в поле γ -излучения, указывает на то, что в обоих случаях вскипание перегретой жидкости обусловлено одинаковым инициирующим фактором, но имеющим различную интенсивность. В отсутствие γ -источника таким инициирующим фактором, приводящим к отклонению опытных изобар $\bar{\tau}(T)$ от хода, предсказываемого кинетической теорией гомогенного зародышеобразования [1], может быть радиационный фон с мощностью дозы $I_{\text{ф}} \approx 0.03$ МР/ч. Последнее значение величины $I_{\text{ф}}$, полученное экстраполяцией зависимости $T_m(I)$ (см. рис. 2) на температуру $T_m = 174.5^\circ\text{C}$ вскипания перегретого метанола в естественных условиях ($\bar{\tau} = 5$ с, атмосферное давление), сравнимо с уровнем естественного фонового излучения, равного 0.01 - 0.02 МР/ч.

Экспериментальные изобары $\bar{\tau}(T)$ инициированного вскипания перегретых жидкостей удовлетворительно описываются феноменологической теорией [3], в основе которой, как и в случае спонтанного зародышеобразования, в качестве определяющего параметра заложена изобарно-изотермическая работа образования критического пузырька пара $W = 4\pi\sigma R^2/3$ (σ – поверхностное натяжение, R – радиус критического пузырька), играющая роль меры устойчивости метастабильной системы относительно воздействия ионизирующего излучения. Об этом свидетельствует корреляция рассчитанных значений W с измеренными частотами $J = (\bar{\tau} V)^{-1}$, проявляющаяся в универсальности наблюдаемой на опыте зависимости $J(W)$ для различных жидкостей при различных давлениях и температурах.

На рис. 3 приведены результаты расчета $\bar{\tau}^{-1} = JV$ для ацетона и спиртов в поле γ -излучения мощностью 0.24 мР/ч. "Эталонную" зависимость $\bar{\tau}^{-1}(W)$ определяли по опытным данным для ацетона при атмосферном давлении. Видно хорошее согласие результатов расчета с опытом. Построенные описанным методом кривые $\bar{\tau}^{-1}(T)$ правильно передают изменяющийся с давлением и температурой наклон изобар и величину участка примерно постоянной радиационной чувствительности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов П.А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии: Справочник. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
2. Сеницын Е.Н., Данилов Н.Н. // Теплофизические свойства перегретых жидкостей. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1978. С. 8 - 11.
3. Данилов Н.Н., Сеницын Е.Н., Скрипов В.П. // Теплофизика и термодинамика. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1971. С. 11 - 22.

УДК 536.7

УСТОЙЧИВОСТЬ КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ
И АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

© 1993 г. Е. Д. Солдатова

Днепропетровский государственный университет

Поступила в редакцию 14.12.92 г.

Исследованы условия устойчивости критического состояния. Показано, что оно может реализоваться четырьмя типами устойчивости, различающимися критическим поведением адиабатических коэффициентов устойчивости и их частных производных. На основании анализа асимптотического поведения этих величин показано, что наблюдается и аналитическое, и неаналитическое поведение. Определены возможные значения критических показателей.

Современная теория критического состояния достигла значительных успехов при описании асимптотического поведения термодинамических величин. Основные усилия теории были направлены на развитие гипотез подобия и универсальности, ренормгруппового подхода в различных вариантах. Представляет интерес выяснить, какие результаты можно получить при рассмотрении асимптотического поведения термодинамических величин, опираясь только на общие условия устойчивости термодинамического равновесия [1, 2], без привлечения каких-либо гипотез. Этот подход оказался плодотворным при получении известных и новых соотношений между критическими показателями простых и сложных термодинамических систем [3, 4]. В данной работе мы ставим задачу выяснить асимптотическое поведение термодинамических величин на основе развития метода Гиббса применительно к условиям устойчивости критического состояния.

Рассмотрим гомогенную однокомпонентную систему, внутренняя энергия которой является функцией независимых экстенсивных переменных S (энтропия) и x (обобщенная термодинамическая координата): $U = U(S, x)$. Этим координатам соответствуют термодинамические силы T и X . В качестве x могут выступать объем V , намагниченность M , электрическая поляризация P ; соответствующими термосоилами будут давление ($-p$), напряженности магнитного H и электрического E полей. Общее условие термодинамической устойчивости такой системы, согласно Гиббсу [1], имеет вид

$$\Delta U - T\delta S - X\delta x > 0, \quad (1)$$

где δS , δx – произвольные (виртуальные) изменения величин S , x . Раскладывая ΔU по δS , δx запишем условие (1) в виде

$$\sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\delta S \frac{\partial}{\partial S} + \delta x \frac{\partial}{\partial x} \right)^n U > 0. \quad (2)$$

Для малых δS , δx отсюда следует необходимое условие устойчивости гомогенной системы [1, 2]:

$$D = \frac{\partial(T, X)}{\partial(S, x)} = \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} \\ \frac{\partial X}{\partial S} \end{pmatrix}_x \begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} \end{pmatrix}_S - \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_S^2 \geq 0,$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} \end{pmatrix}_x \geq 0, \quad \begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} \end{pmatrix}_S \geq 0.$$

Пользуясь терминологией [2], будем называть D

детерминантом устойчивости, $\begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} \end{pmatrix}_x, \begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} \end{pmatrix}_S$ –

адиабатическими коэффициентами устойчивости

(АКУ); $\begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} \end{pmatrix}_x, \begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} \end{pmatrix}_S, \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial x} \end{pmatrix}_S$ – адиабатически-

ми величинами (АВ); величины $\begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} \end{pmatrix}_x, \begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} \end{pmatrix}_T$,

$\begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial x} \end{pmatrix}_x$ – изодинамическими величинами (ИВ),

$\begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} \end{pmatrix}_x, \begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} \end{pmatrix}_T$ – изодинамическими коэффици-

ентами устойчивости (ИКУ). В критической точке выполняются известные условия [1, 2]:

$$D = 0, \quad \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} \end{pmatrix}_x \geq 0, \quad \begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} \end{pmatrix}_S \geq 0,$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} \end{pmatrix}_x \geq 0, \quad \begin{pmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} \end{pmatrix}_T \geq 0.$$

Заметим, что если поведение ИВ, например $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P}$, $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$, не вызывает сомнений (они стремятся к нулю в критической точке), то относительно поведения АВ, например $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}$, $\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$, существует известная неопределенность. Поэтому представляет интерес описать критическое состояние посредством АВ. Такое описание проведено в работе [5], где введено конструктивное определение критического состояния посредством системы однородных уравнений и показано, что основными величинами, определяющими критическое состояние, являются АКУ и связанный с ними наклон линии фазового равновесия в критической точке

$$K_c = \left[\text{sign} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \right] \left[(\partial X / \partial x)_S / (\partial T / \partial S)_x \right]^{1/2},$$

где dS , dx – дифференциалы вдоль конноды.

Исследуем возможные случаи поведения АКУ и их частных производных, удовлетворяющих условиям устойчивости критического состояния. Необходимое условие устойчивости гомогенной системы накладывается на наименьший момент разложения (2):

$$\delta^2 U = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_x \delta S^2 + 2 \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_S \delta S \delta x + \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_S \delta x^2 \geq 0.$$

В критической точке вследствие выполнения равенства его можно выразить явно через АКУ

$$\delta^2 U = \left\{ \left[(\partial T / \partial S)_x \right]^{1/2} \delta S + \left[\text{sign} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \right] \times \right. \\ \left. \times \left[(\partial X / \partial x)_S \right]^{1/2} \delta x \right\}^2 \geq 0. \quad (3)$$

Дальнейшее рассмотрение связано с исследованием условий устойчивости уже критического состояния. Из (3) следует, что существуют такие δS , δx , для которых $\delta^2 U = 0$. Следующий момент разложения $\delta^3 U = 0$ вследствие знакопостоянства (2) и необходимо рассматривать условие $\delta^4 U \geq 0$

при $\sum_{n=5}^{\infty} (1/n!) \delta^n U > 0$. Следовательно, если $\delta^2 U = 0$, устойчивость критического состояния определяется условиями

$$\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_x \eta^3 - 3 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_x \eta^2 + \\ + 3 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_S \eta - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_S = 0, \quad (4)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial S^2} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_x \eta^4 - 4 \frac{\partial^2}{\partial x \partial S} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_x \eta^3 + \\ + 6 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_x \eta^2 - 4 \frac{\partial^2}{\partial S \partial x} \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_S \eta + \\ + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_S \geq 0, \quad \eta \equiv \frac{\delta S}{\delta x}. \quad (5)$$

Очевидно, что условие $D = 0$ выполняется в четырех случаях поведения АКУ, которые связаны с δS , δx соотношением

$$\left[(\partial T / \partial S)_x \right]^{1/2} \delta S = - \left[\text{sign} (\partial T / \partial x)_S \right] \times \\ \times \left[(\partial X / \partial x)_S \right]^{1/2} \delta x;$$

- 1) $(\partial T / \partial S)_x \neq 0$, $(\partial X / \partial x)_S \neq 0 \rightarrow$
 $\rightarrow (\partial T / \partial x)_S \neq 0$, $\delta S \neq 0$, $\delta x \neq 0$,
- 2) $(\partial T / \partial S)_x \neq 0$, $(\partial X / \partial x)_S = 0 \rightarrow$
 $\rightarrow (\partial T / \partial x)_S = 0$, $\delta S = 0$, $\delta x \neq 0$,
- 3) $(\partial T / \partial S)_x = 0$, $(\partial X / \partial x)_S \neq 0 \rightarrow$
 $\rightarrow (\partial T / \partial x)_S = 0$, $\delta S \neq 0$, $\delta x = 0$,
- 4) $(\partial T / \partial S)_x = 0$, $(\partial X / \partial x)_S = 0 \rightarrow$
 $\rightarrow (\partial T / \partial x)_S = 0$, δS , δx – любые.

Отметим, что возможность существования этих случаев вытекает из рассмотрения момента $\delta^2 U = 0$. Коэффициентами в нем являются АКУ, которые в силу своего молекулярно-статистического смысла [2] могут быть либо равными нулю, либо отличными от нуля, т.е. проблемы расхождений здесь не существует.

Обращение в нуль какого-либо АКУ вызывает необходимость исследовать поведение его частных производных, которые определяются условиями (4), (5). Для последних трех случаев имеем:

- 2) $\frac{\partial}{\partial x} (\partial X / \partial x)_S = 0$, $\frac{\partial^2}{\partial x^2} (\partial X / \partial x)_S \geq 0$,
- 3) $\frac{\partial}{\partial S} (\partial T / \partial S)_x = 0$, $\frac{\partial^2}{\partial S^2} (\partial T / \partial S)_x \geq 0$,
- 4) $\frac{\partial}{\partial S} (\partial T / \partial S)_x = 0$, $\frac{\partial}{\partial x} (\partial T / \partial S)_x = 0$,
 $\frac{\partial}{\partial S} (\partial X / \partial x)_S = 0$, $\frac{\partial}{\partial x} (\partial X / \partial x)_S = 0$,
 $\frac{\partial^2}{\partial S^2} (\partial T / \partial S)_x \geq 0$, $\frac{\partial^2}{\partial x^2} (\partial X / \partial x)_S \geq 0$.

Следовательно, обращение в нуль АКУ означает обращение в нуль их первых частных производных, поэтому условия устойчивости накладываются

ются на вторые частные производные АКУ. Но эти производные в общем случае также могут быть нулевыми и возникает необходимость исследовать четвертые частные производные АКУ. В любом случае рассматриваемый подход предполагает наличие таких частных производных АКУ в критической точке. В противном случае вопрос о термодинамической устойчивости критического состояния становится неразрешимым. Существование частных производных АКУ составляет аналитическую структуру метода, поиск которой характерен для всех современных теорий критического состояния [6].

Таким образом, мы установили, что согласно требованиям устойчивости критического состояния, наименьшей производной термосилы по термокоординате, отличной от нуля, является производная нечетного порядка — n . Например, для термического АКУ отличными от нуля будут производные

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x, \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_x, \dots, \left(\frac{\partial^n T}{\partial S^n}\right)_x, \quad n = 1, 3, 5, \dots$$

Рассмотрим асимптотическое поведение этих величин. Пусть $(\partial^n T / \partial S^n)_x = a \neq \{0, \infty\}$ и $(\partial^k T / \partial S^k)_x = 0$ для $k < n$. Отсюда следует, что в окрестности критической точки $|T - T_c| \approx a|S - S_c|^n$ при $x = x_c$. Следовательно

$$(\partial S / \partial T)_x = C_x / T \approx 1 / an \tau^{\frac{1}{n}-1}, \quad \text{где } \tau = |T - T_c|.$$

Поскольку асимптотическое поведение C_x определяется критическим показателем α , то $\alpha = 1 - 1/n$. Таким образом, ряду рассматриваемых ненулевых производных $n = 1, 3, \dots \rightarrow \infty$ соответствует ряд критических показателей:

$$\alpha = 0, \frac{2}{3}, \frac{4}{5}, \dots, \frac{n-1}{n}, \dots \rightarrow 1.$$

Значение $n = 1$ соответствует конечному значению C_x , при $n = 3, 5, \dots$ имеет место расходящаяся

C_x с дробными значениями показателя α . Аналогичное рассмотрение можно провести и для других АВ.

Отметим, что полученные значения α совпадают со значениями α некоторых известных моделей. Так, $\alpha = 0$ соответствует классическим моделям, $\alpha = 2/3$ — трехмерной спиновой модели, $\alpha = 1$ — сферической модели для $d = 3$, шестивершинной модели Либа, восьмивершинной модели Бэкстера [7].

Таким образом, исследование условий устойчивости критического состояния приводит к выводу, что оно может реализоваться четырьмя типами устойчивости, которые накладывают определенные требования на поведения АВ, прежде всего на АКУ и их производные. Анализ асимптотического поведения АВ показывает, что для них возможно и аналитическое, и неаналитическое поведение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.; Л.: Гостехиздат, 1950. 492 с.
2. Семенченко В. К. Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966. 393 с.
3. Солдатова Е. Д., Мажаров М. В. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 1. С. 214.
4. Солдатова Е. Д. // Там же. 1984. Т. 58. № 12. С. 2913.
5. Солдатова Е. Д., Мажаров М. В. // Там же. 1987. Т. 61. № 4. С. 910.
6. Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и ϵ -разложение. М.: Мир, 1975. 256 с.
7. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 486 с.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.219.3

АППРОКСИМИРУЮЩЕЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ В ШАР

© 1993 г. Ю. П. Знаменский

Филиал Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова, Обнинск

Поступила в редакцию 04.08.92 г.

Выведено простое аналитическое выражение, которое с высокой точностью (до 0.2 - 0.4%) описывает решение уравнения кинетики изотопного обмена (диффузии, теплопроводности) в частицах шарообразной формы с постоянными граничными условиями, найденное ранее в виде рядов. Показано, что расхождения до 3%, наблюдаемые при малых (<5%) степенях обмена, обусловлены недостаточной точностью расчетов, допускаемой при суммировании рядов, при больших (>97%) степенях обмена расхождения обусловлены, вероятно, неадекватностью найденного решения.

При обработке кинетических кривых ионного обмена нами найдено интерполяционное решение

$$Bt = -2N \lg(1 - N), \quad (1)$$

которое с высокой точностью совпадает с решением уравнения нестационарной диффузии в шар с постоянными граничными условиями:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial N}{\partial r} \right), \quad (2)$$

широко используемого при описании ряда нестационарных процессов в частицах соответствующей формы (теплопроводность, диффузия, изотопный обмен). Обычно решение уравнения (2) записывается в виде ряда:

$$N = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 Bt). \quad (3)$$

В уравнениях использованы следующие обозначения (в терминах изотопного обмена): N – степень обмена, $Bt = \pi^2 D t / r^2$, t – время, D – коэффициент диффузии, r – радиус частиц. Решение уравнения (2) в виде (3) представлено в [1], а табличные данные, полученные на основе ряда (3), приведены в [2].

В табл. 1 приведено сравнение величин Bt , полученных по формуле (1) и взятых из [2], для некоторых значений степеней обмена, покрывающих весь их интервал. Из табл. 1 следует, что совпадение весьма удовлетворительное для степеней обмена 0.05 - 0.95; оно несколько хуже для очень малых и, наоборот, очень больших степеней обмена. Однако из нижеследующих рассуждений можно предположить, что расхождения при малых степенях обмена обусловлены недостаточной точностью расчетов для данных из [2] при суммировании рядов. Действительно, соглас-

Таблица 1

N	Bt_1 по (1)	Bt_2 из [2]	Bt_1/Bt_2	N	Bt_1 по (1)	Bt_2 из [2]	Bt_1/Bt_2
0.01	0.0000873	0.00009	0.970	0.60	0.478	0.479	0.997
0.02	0.000351	0.00036	0.975	0.70	0.732	0.734	0.997
0.03	0.000794	0.00076	1.044	0.80	1.118	1.12	0.999
0.05	0.00223	0.00219	1.017	0.90	1.800	1.8	1.000
0.10	0.00915	0.0091	1.006	0.95	2.472	2.5	0.989
0.20	0.0388	0.0386	1.004	0.97	2.954	3.01	0.981
0.30	0.0929	0.0928	1.002	0.98	3.330	3.41	0.977
0.40	0.177	0.177	1.000	0.99	3.960	4.11	0.964
0.50	0.301	0.301	1.000				

но [1], при малых временах степень обмена связана с временем его достижения зависимостью:

$$N = 1.0775(t)^{1/2}. \quad (4)$$

Переход в выражении (1) к пределу при $N \rightarrow 0$ дает аналогичное выражение с коэффициентом перед квадратным корнем, равным 1.0730, т.е. отличается лишь на 0.4% от приведенного выше. В то же время табличные данные удовлетворяют соотношению (4) гораздо хуже.

При высоких степенях обмена (>95%) расхождения постепенно увеличиваются, достигая величины 3.6% при 99% обмена. Однако в данной области экспериментаторы, как правило, не работают.

Полученное аналитическое выражение целесообразно использовать при разработке программных средств для определения коэффициентов диффузии вместо табличных данных. Весьма вероятно, что на его основе можно будет найти аппроксимирующие выражения простого вида и для других задач тепло- и массопереноса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 2836.
2. *Grossman J.J., Adamson A.W.* // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. No. 1. P. 97.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.115:547.979.733

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ
ПРИ НЕБЛАГОПРИЯТНОЙ РАЗНОСТИ
СТАНДАРТНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

© 1993 г. С. А. Клюев

Новгородский государственный педагогический институт

Поступила в редакцию 25.09.92 г.

Рассмотрены различные подходы к определению критерия протекания редокс-процессов, для которых разность между стандартными потенциалами восстановителя и окислителя положительна, с использованием соотношений термодинамики необратимых процессов.

В рамках термодинамики равновесных систем перенос электронов от донора к акцептору описывается уравнением

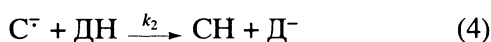
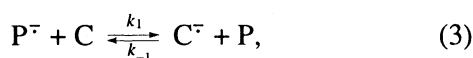
$$\Delta G^\circ = nF(E_a^\circ - E_d^\circ), \quad (1)$$

где

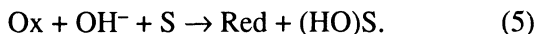
$$\Delta G^\circ < 0 \quad (2)$$

– критерий самопроизвольного протекания процесса.

В работах [1 - 4] описаны редокс-превращения, протекающие при неблагоприятной разности стандартных потенциалов ($E_a^\circ > E_d^\circ$). Этот факт объясняется необратимым взаимодействием продукта электронного переноса с третьей частицей, т.е. реакция протекает в две последовательные стадии [1, 2]



или одновременно протекающими процессами (тримолекулярная реакция) [3, 4]¹



Здесь Р – этиопорфирин, С – каротин, ДН – фенол, S – растворитель, Ох – металлопорфирин (фталоцианин), кислород, хинон, Red – их одноэлектронно восстановленные формы.

Авторами [5] разработана концепция восстановительного присоединения, согласно которой восстановление металлопорфирина (МР) происходит при неблагоприятной разности стандартных потенциалов донора и акцептора за счет стабилизации ОН-радикала ковалентной связью

¹ В зависимости от растворителя связывание ОН-группы происходит путем гидроксирования растворителя (НО–S) или с отрывом атома Н от молекулы растворителя (НО–Н).

М–ОН, и предложена формула для расчета изменения свободной энергии

$$-\Delta G = nF[(E_a^\circ - E_d^\circ) + B/23.1], \quad (6)$$

где В – энергия связи М–ОН.

В данной работе рассмотрены различные подходы к определению критерия протекания редокс-реакций, для которых разность между стандартными потенциалами восстановителя и окислителя положительна, с использованием соотношений термодинамики необратимых процессов [6]

$$\exp(A/RT) = \bar{v}/\bar{v}_1, \quad (7)$$

где

$$A = -\Delta G/\Delta\xi \text{ или } A = -\Delta F/\Delta\xi \quad (8)$$

– среднее сродство реакции, $\Delta\xi$ – степень полноты реакции, $\bar{v}$ и $\bar{v}_1$ – скорости прямой и обратной реакций, $v = \bar{v} - \bar{v}_1$, $Av > 0$ – критерий протекания процесса (величины А и v имеют один и тот же знак), ΔG и ΔF – изменения энергий Гиббса и Гельмгольца.

Получим зависимость параметра А от констант скоростей стадий (3) и (4) аналогично выводу, изложенному в [6], для реакций, состоящих из последовательных стадий:

$$\exp(A_1/RT) = \bar{v}_1/\bar{v}_1, \quad (9)$$

$$\bar{v}_1 = k_1[P^\cdot]_e[C], \quad (10)$$

$$\bar{v}_1 = k_{-1}[C^\cdot]_s[P], \quad (11)$$

$$[C] = [ДН] = [P] (\Delta\xi = 0.5), \quad (12)$$

$$\exp(A_1/RT) = k_1[P^\cdot]_e/k_{-1}[C^\cdot]_s = K_1[P^\cdot]_e/[C^\cdot]_s, \quad (13)$$

$$\bar{v}_1 - \bar{v}_1 = v_2, k_1[P^\cdot]_e - k_{-1}[C^\cdot]_s = k_2[C^\cdot]_s, \quad (14)$$

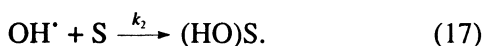
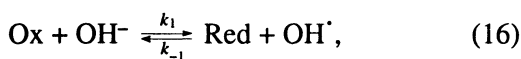
$$\exp(A_1/RT) = 1 + (k_2/k_{-1}), \quad (15)$$

где $[P^\cdot]_e$ – равновесная концентрация, $[C^\cdot]_s$ – установившаяся концентрация.

В публикациях [1, 2] приводятся значения констант скоростей стадий (3) и (4), полученные по-

лярографическим методом: $k_{-1} = 8 \times 10^8$, $k_2 = 4.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Отношение $k_2/k_{-1} = 6 \times 10^{-6}$, тогда A будет близко к нулю и процесс (3) не должен протекать в направлении образования P . Для того чтобы сродство A значительно отличалось от нуля, необходимо выполнение неравенства $k_2 > k_{-1}$. В работе [6] описаны реакции, для которых такое неравенство выполняется.

Предположим, что реакция (5) состоит из двух последовательных стадий



Имеются данные о константах скорости, полученные методом импульсного радиолиза [7, 8]: k_{-1} переноса электрона на OH -радикал с O_2^- составляет 1×10^{10} , k_2 акцептирования OH -радикала равны 3×10^9 (пиридин), 7×10^9 (диметилсульфоксид), 4×10^6 (ацетонитрил), размерность — $\text{M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Расчет по формуле (15) дает следующие значения A (кДж/моль): 6.5×10^{-1} (пиридин), 1.3 (диметилсульфоксид), 9×10^{-4} (ацетонитрил); $T = 298 \text{ K}$. При восстановлении O_2 щелочью нельзя исключить возможность катализа реакции следами переходных металлов [9].

Вывод уравнения для сродства A без наложения условия (12), которое не всегда выполнимо (избыток $[\text{ДН}]$), приводит к следующему результату:

$$\exp(A_1/RT) = 1 + k_2[\text{ДН}]/k_{-1}[\text{P}]. \quad (18)$$

Уравнение (18) более правильно описывает процессы (3), (4), чем уравнение (15), так как в результате их протекания $[\text{P}]$ должна увеличиться, $[\text{ДН}]$ — уменьшиться и $A \rightarrow 0$. Значение A зависит не только от отношения k_2/k_{-1} , но и от величин $[\text{ДН}]/[\text{P}]$ или $[\text{S}]/[\text{O}_2^-]$ ((16), (17)). Очевидно, что $[\text{P}] \ll [\text{ДН}]$ или $[\text{O}_2^-] \ll [\text{S}]$ в начальный момент реакции, так как равновесия (3), (16) значительно смещены влево². Для $A = 10$ кДж/моль, согласно (18), $[\text{ДН}]/[\text{P}] = 9 \times 10^6$, а $[\text{S}]/[\text{O}_2^-] = 1.4 \times 10^5$, что вполне реально.

В случае одновременно протекающих процессов переноса электрона и связывания гидроксильной группы должно выполняться соотношение

$$A_1 v_1 + A_2 v_2 > 0, \quad (19)$$

где A_1 и v_1 — сродство и скорость процесса электронного переноса, A_2 и v_2 — сродство и ско-

рость процесса акцептирования OH -группы. Согласно (8),

$$(\Delta G_1/\Delta \xi_1) v_1 + (\Delta G_2/\Delta \xi_2) v_2 < 0. \quad (20)$$

Если $v_1 = v_2$, $\Delta \xi_1 = \Delta \xi_2 = 1$ (прореагировал один эквивалент), то

$$\Delta G_1 + \Delta G_2 < 0. \quad (21)$$

Определение величины E° по формуле (1) из вольт-амперометрических (полярографических) данных ($E_{1/2}$ — потенциал полуволны) не всегда корректно, так как электрохимическая стадия может быть квазиобратимой (восстановление O_2 до O_2^- в диметилсульфоксиде) или осложнена химическими реакциями (окисление OH^- до $\text{OH}^\cdot$ в диметилсульфоксиде), тогда $E^\circ \neq E_{1/2}$. Проведение

строого расчета величин $\sum_{i=1}^2 \Delta G_i$ для рассматри-

ваемых процессов затруднительно на данном этапе исследования. Указанная сумма оценена с введением следующих допущений: 1) энергия сольватации OH -радикала меняется незначительно при переходе от воды к диметилсульфоксиду по сравнению с изменением энергии сольватации OH -аниона [5], 2) $\Delta G_2 = \Delta H_2$ (согласно принципу

Томсена–Бертло) и $\Delta H_2 = \sum_{i=1}^n B_i$, B_i — энергия разрыва или образования связи.

Символом Ox в реакции (5) обозначен Mn(III) тетрафенилпорфин (ТФП), S — диметилсульфоксид. Значения E° пар $\text{Mn(III)ТФП}/\text{Mn(II)ТФП}$ в диметилсульфоксиде и $\text{OH}^-/\text{OH}^\cdot$ в воде равны -0.25 и 1.66 В соответственно (насыщенный каломельный электрод сравнения) [4]. Стандартная свободная энергия переноса ионов OH^- из воды в диметилсульфоксид оценена методом экстраполяции зависимости стандартной свободной энергии переноса для бинарных растворителей диметилсульфоксид–вода от концентрации диметилсульфоксида. Указанная зависимость приведена в статье [10]. Потенциал $E^\circ_{\text{OH}^-/\text{OH}^\cdot}$ в диметилсульфоксиде оценен вычитанием стандартной свободной энергии переноса, деленной на постоянную Фарадея, из величины $E^\circ_{\text{OH}^-/\text{OH}^\cdot}$ в воде и составил 0.4 В . Согласно [11], энергия акцептирования OH -радикалов молекулами диметилсульфоксида находится в пределах -166 — -212 кДж/моль . Значение суммы (21), найденное с использованием уравнения (1), при наименьшем абсолютном значении энергии акцептирования $\text{OH}^\cdot$ равно -103 кДж/моль . Такое значение свидетельствует о возможности переноса

² В случае (3), (4) имеются в виду концентрации в приэлектродном слое, так как использовался метод полярографии.

электрона с иона OH^- на комплекс в растворе диметилсульфоксида.

Протекание бимолекулярной реакции типа



вероятно в растворителях с низкими донорными числами (ацетонитрил) для соединений, способных координировать ионы OH^- . Значения E° пар $\text{Mn}(\text{III})\text{ТФП}/\text{Mn}(\text{II})\text{ТФП}$ и $\text{OH}^-/\text{OH}^\cdot$ равны -0.22 В [4] и 0.35 В [5]. Данные по энергиям разрыва и образования связей взяты из справочника [12]. Значение ΔG_2 рекомбинации гидроксильных радикалов составило -214 кДж/моль . Сумма (21) имеет отрицательное значение (-159 кДж/моль). В случае протекания реакции по схеме (5) сумма (21) больше и равна -53 кДж/моль .

Оценочные расчеты допускают реализацию двух типов сопряжения: 1) редокс-реакция осуществляется при неблагоприятной разности стандартных потенциалов донора и акцептора электронов вследствие необратимого акцептирования продукта электронного переноса, что приводит к смещению равновесия в сторону его образования; 2) термодинамически "невыгодный" редокс-процесс осуществляется за счет одновременно с ним протекающего необратимого экзотермического процесса. Второй тип сопряжения является предельным случаем первого,

когда разница во времени между сопряженными процессами $\Delta t \rightarrow 0$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987. С. 127.
2. Электросинтез мономеров. М.: Наука, 1980. С. 244.
3. Ключев С.А., Шейнин В.Б., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1401.
4. Врублевский А.И., Ключев С.А., Липатов Н.Г. и др. // Там же. 1992. Т. 66. № 3. С. 827.
5. Sawyer D.T., Roberts J.L. // Acc. Chem. Res. 1988. V. 21. No. 12. P. 469.
6. Boudart M. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. No. 15. P. 2786.
7. Roberts J.L., Morrison M.M., Sawyer D.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. No. 1. P. 329.
8. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник. М.: Энергоиздат, 1982. 201 с.
9. Дружинина А.И., Шульпин Г.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 7. С. 1493.
10. Das A.K., Kundu K.K. // J. Chem. Soc. Faraday I. 1973. No. 4. P. 770.
11. Дубровина А.С. Дис. ... канд. хим. наук. Обнинск, 1989.
12. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 539.194

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА β -ЗАМЕЩЕННЫХ
трис-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ХРОМА

© 1993 г. А. Ю. Устинов, В. И. Вовна

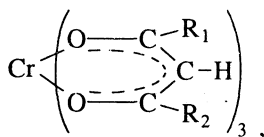
Научно-исследовательский физико-технический институт
при Дальневосточном государственном университете, Владивосток

Поступила в редакцию 19.10.92 г.

Методом фотоэлектронной спектроскопии исследовано электронное строение *трис*-ацетилацетоната хрома и различных его производных с заместителями в β -положениях лигандов. Определены вертикальные энергии ионизации валентных электронов. Установлены закономерности изменения электронной структуры при β -замещении и основные причины этих изменений.

В последние годы наблюдается устойчивый интерес к исследованию строения и свойств β -дикетонатов металлов, в частности методом фотоэлектронной спектроскопии. Это обусловлено широким применением данных соединений в различных областях химии и технологии и необходимостью установления факторов, определяющих специфические свойства β -дикетонатов.

В настоящей работе представлены результаты исследования методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) электронной структуры ряда *трис*- β -дикетонатов хрома:



I – $\text{Cr}(\text{Mal})_3$ – *трис*-малондиальдегинат ($\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{H}$); II – $\text{Cr}(\text{FA})_3$ – *трис*-формилацетонат (H , CH_3); III – $\text{Cr}(\text{AA})_3$ – *трис*-ацетилацетонат (CH_3 , CH_3); IV – $\text{Cr}(\text{FBM})_3$ – *трис*-формилбензоилметанат (H , C_6H_5), V – $\text{Cr}(\text{DBM})_3$ – *трис*-дibenзоилметанат хрома (C_6H_5 , C_6H_5).

Фотоэлектронные спектры были измерены на модернизированном спектрометре КЭС-2 по методике, компенсирующей ухудшение разрешения при высоких температурах [1].

При интерпретации спектров полагалось, что геометрия исследованных β -дикетонатов в газовой фазе мало отличается от твердофазной и описывается точечной группой симметрии D_3 . При такой геометрии электронная структура $\text{Cr}(\text{AA})_3$ характеризуется набором лигандных – $\pi_3(a_2 + e)$, $n_-(a_2 + e)$, $n_+(a_1 + e)$, $\pi_2(a_1 + e)$... молекулярных орбиталей (МО) и орбиталей комплексобразователя $d(e_e)$, $d(e_e)$, $d(a_1)$, которые могут взаимодействовать (смешиваться) с лигандными

МО при соответствии симметрии. Экспериментально установленная последовательность этих орбиталей следующая: $d(e_e)$, $\pi_3(a_2 + e)$, $d(a_1)$, $n_-(a_2)$, $n_-(e)$, $n_+(a_1 + e)$, $\pi_2(a_1 + e)$ [2, 3]. Такую же последовательность валентных орбиталей имеют и $\text{Cr}(\text{Mal})_3$, $\text{Cr}(\text{FA})_3$ (табл. 1, рис. 1).

Влияние замещения атомов β -H на CH_3 -группу в ряду β -дикетонатов I – II – III характеризуется уменьшением энергии ионизации (ЭИ) всех валентных электронов, причем, если при замене одного атома H лиганда на CH_3 -группу (Mal–FA) ЭИ уменьшаются примерно на 0.4 эВ, то при дальнейшей замене второго атома H на группу CH_3 энергии ионизации изменяются на 0.2 эВ, т.е. ЭИ электронов валентных орбиталей изменяются неаддитивно с расчетом на одну CH_3 -группу.

Подобная неаддитивность наблюдается и в ряду $\text{Cr}(\text{Mal})_3$ – $\text{Cr}(\text{FBM})_3$ – $\text{Cr}(\text{DBM})_3$ (табл. 1). В то

Таблица 1. Вертикальные энергии ионизации $\text{Cr}(\text{L})_3$, эВ

L	d		π_3	n_-		n_+	π_2
	e_e	a_1	$a_2 + e$	a_2	e	$e + a_1$	$e + a_1$
Mal	8.15		8.78	9.60	10.12	11.06	
FA	7.73	(9.0)	8.36	9.23	9.72	10.64	11.60
AA	7.50		8.18	9.00	9.50	10.36	11.32
FBM	7.5		8.2			10.4	(11.4)
DBM	7.3		7.8			10.2	
HtFAA*	8.58		9.12	10.01	10.54	11.40	
HhFAA*	9.57		10.18	11.10	11.61	12.44	13.47

* Значения ЭИ взяты из [2]; HtFAA – трифторацетилацетон, HhFAA – гексафторацетилацетон.

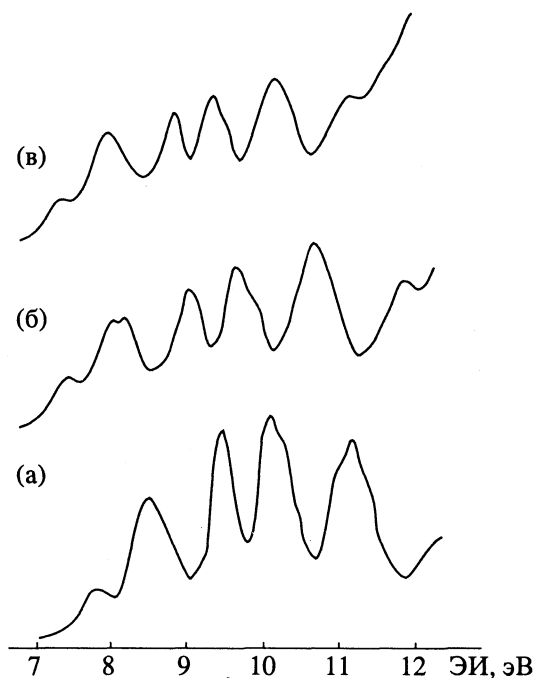


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры $\text{Cr}(\text{Mal})_3$ (а), $\text{Cr}(\text{FA})_3$ (б) и $\text{Cr}(\text{AA})_3$ (в).

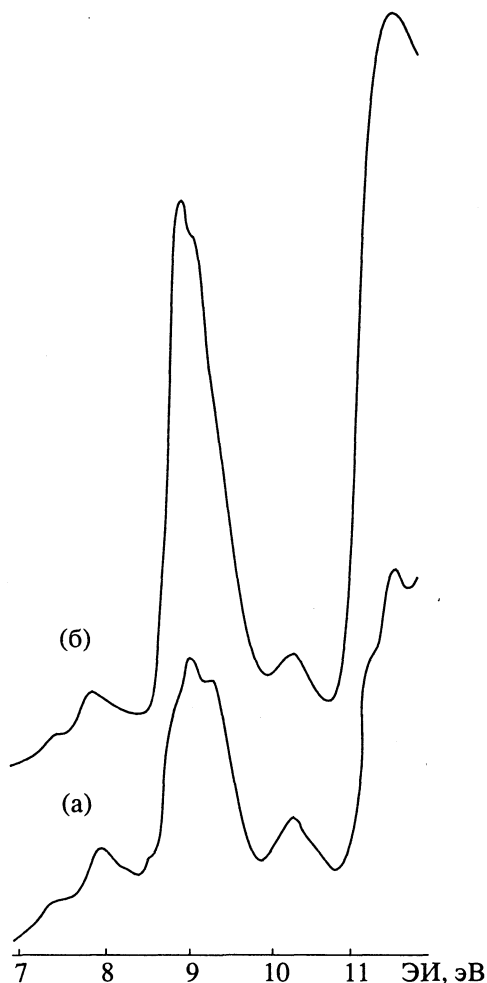


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры $\text{Cr}(\text{FBM})_3$ (а) и $\text{Cr}(\text{DBM})_3$ (б).

же время при замене CH_3 -групп на группы CF_3 ЭИ валентных орбиталей изменяются аддитивно как в ряду свободных лигандов [2], так и в ряду соответствующих комплексов (табл. 1).

Причины описанных выше изменений, на наш взгляд, заключаются в следующем.

1) Замена первого атома Н на группу CH_3 приводит к эффективной перекачке электронной плотности с донора в хелатное кольцо по σ -связям (индуктивный эффект), вызывая дестабилизацию всех валентных МО. При дальнейшей замене эффективность перекачки понижается вследствие возникающей конкуренции за электронную плотность двух эквивалентных заместителей, что и приводит к меньшей дестабилизации МО. Кроме того, при замещении Н на CH_3 появляется еще один канал "переноса" электронной плотности с заместителя вследствие взаимодействия $\pi(\text{CH}_3)$ -орбитали с π -системой хелатного кольца. Это вызывает дополнительную дестабилизацию как π -МО, так и, вследствие перераспределения электронной плотности между π - и σ -МО, орбиталей n_- , n_+ лигандов и d -АО (атомная орбиталь) хрома. Следует отметить, что согласно расчета [4] электронная плотность на атоме C_β мала и вклад сопряжения в дестабилизацию валентных орбиталей незначительный. Определенную роль в дестабилизации может играть и "выталкивание" σ -орбиталями заместителей вышележащих МО.

Подобным образом происходят изменения электронной структуры и при замене Н на C_6H_5 . Большая дестабилизация МО в этом случае, по сравнению с CH_3 -замещением, связана с большей плотностью σ -состояний заместителей, выталкивающих вышележащие МО и меньшей электроотрицательностью фенильной группы (Ph) по сравнению с группой CH_3 . Сопряжение π_{Ph} с π_{L} -МО в случае монозамещенного комплекса отсутствует из-за некопланарного расположения лиганда и заместителя; для дизамещенного вклад сопряжения в дестабилизацию π -МО составляет примерно 0.1 В на каждую Ph-группу.

При замещении CH_3 на C_6H_5 изменения ЭИ валентных МО аналогичны изменениям в ряду $\text{Cr}(\text{Mal})_3$ – $\text{Cr}(\text{DBM})_3$.

2) Замена CH_3 -групп на CF_3 не изменяет характера связи лиганд–заместитель: возможны и индуктивное взаимодействие, и сопряжение. Изменения ЭИ валентных электронов приблизительно одинаковы и аддитивны. Однако природа этих изменений, как было показано для комплексов алюминия [4], в основном обусловлена электростатическим влиянием CF_3 -групп на лигандные орбитали – возникновением вследствие значительного переноса электронной плотности с атомов углерода CF_3 -групп на атомы фтора (примерно 3е для трех циклов) положительного

потенциала в области металлоциклов. При этом, во-первых, отсутствует перенос электронной плотности с хелатных циклов на CF_3 -группы; во-вторых, происходит поляризация π -системы хелатных циклов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клейменов В.И., Лопатин С.Н., Акопян М.Е., Устинов А.Ю. // ПТЭ. 1990. № 2. С. 143.
2. Evans S., Hammett A., Orchard G.R., Lloyd D.R. // Disc. Faraday Soc. 1972. V. 54. P. 227.
3. Устинов А.Ю., Акопян М.Е. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1881.
4. Вовна В.И., Андреев В.А., Чередниченко А.И. // β -Дикетонаты металлов. Сб. научн. тр. в 2-х т. Владивосток: Изд-во Дальневост. гос. ун-та, 1990. Т. 1. С. 7 - 31.

КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 1993 г. М. В. Вишнецкая, Б. В. Романовский

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

Поступила в редакцию 12.10.92 г.

Рассмотрены маршруты превращений алкилбензолов на кислотно-основных катализаторах. Предположено, что первой стадией при этом является одноэлектронный перенос от ароматической молекулы к катализатору и образование катион-радикала, маршруты превращений которого зависят от строения материнской молекулы, концентрации субстрата и протонной кислотности катализатора.

Обнаружение методом ЭПР катион-радикалов (КР), появляющихся при адсорбции конденсированных ароматических молекул на алюмосиликатных системах, положило начало исследованию центров одноэлектронного окисления на этих катализаторах. Большинство работ по изучению окислительных свойств алюмосиликатов связано именно с указанными субстратами (антрацен, пирен, нафталин и др.), так как они давали при адсорбции интенсивные и достаточно устойчивые сигналы, соответствующие парамагнитным частицам [1]. В то же время парамагнитные сигналы бензола и его производных, адсорбированных на алюмосиликатах, удавалось зафиксировать лишь в присутствии молекулярного кислорода [1 - 3], который обычно рассматривали как сокатализатор одноэлектронного окисления, необходимый для его реализации [1 - 4].

С другой стороны, большинство каталитических превращений углеводородов протекает в отсутствие кислорода, даже следы которого, как показано в [5], резко усиливают образование продуктов уплотнения, что приводит к быстрой дезактивации катализатора. Поэтому обычно полагают, что окислительные центры ответственны за реакционные маршруты, приводящие только к отравлению поверхности алюмосиликатов и конкурирующие с целевыми ее маршрутами [2, 3].

Однако, после работ Шиха [6], в которых не только был получен четкий сигнал КР адсорбированного на высококремнистом цеолите ZSM-5 при 77 К циклопентена, но и детально прослежена последовательность его превращений в аллильный радикал и далее в ароматические структуры, взгляд на алюмосиликаты как на катализаторы, имеющие слишком низкие окислительные потенциалы, чтобы реализовать одноэлектронное окисление бензола и его производных, заметно изменился. Действительно, потенциал ионизации (ПИ) у циклопентена (9.1 эВ) выше, чем у алкилароматических молекул (толуол – 8.8 эВ, ксилол – 8.5 эВ). Однако в спектрах ЭПР сигналы КР последних не проявляются в отсутствие кислорода, или их можно наблюдать в виде очень слабых, не разрешенных спектров. Анализ результатов работ [7] дает основания полагать, что причина отсутствия сигналов КР ароматических молекул, адсорбированных на алюмосиликатных катализаторах, заключается, видимо, в самой природе этих веществ, а роль кислорода сводится к факторам чисто методическим, которые позволяют стабилизировать КР или пространственно разделить первоначально образующиеся ион-радикальные пары [8].

Действительно, как и все КР-частицы, бензол и его производные в КР-форме в концентрированной H_2SO_4 [9] и на алюмосиликатах [10 - 12] образуют димеры. В зависимости от размера пор алюмосиликата и концентрации субстрата димерный КР может иметь сэндвичевую [11] или линейную структуру [12], переходя далее в КР бифенила. Возможность образования димеров и затем бифенильных КР определяется геометрией алкилароматических молекул. Так, КР толуола и *o*-ксилола превращаются в соответствующие 4,4-диметилбифенильный и 3,4,3',4'-тетраметилбифенильный КР. В то же время для *n*-ксилола реакция останавливается на стадии образования димерного КР [12]. Три- и полизамещенные КР бензола вообще не образуют димеров. Полагают [13], что их стабилизация происходит другим путем – через образование дикатионов:



Результаты квантово-химических расчетов реакционных путей КР также указывают на возможность образования дикатиона, непосредственное же взаимодействие КР с нуклеофилом не реализуется по энергетическим причинам [14]. Атака нуклеофила на дикатион предполагает об-

разование ионных пар, которые могут затем "схлопнуться".

Заметим, что образование бифенильных КР при дегидроконденсации ароматических молекул хорошо объясняет, в частности, увеличение при крекинге алкилароматических молекул выхода алканов, образующихся путем Н-переноса от КР на молекулу олефина. Этот эффект наблюдается при больших концентрациях субстрата [15].

Алкилароматические КР являются сильными СН-кислотами, хотя в самом бензоле подвижность атомов водорода невелика [16]. Наибольшей подвижностью обладают протоны метильных заместителей, причем определяющим фактором является их положение в кольце. Так, для ксилолов наибольшая подвижность метильных протонов наблюдается у *пара*-изомера. Для *орто*- и *мета*-производных подвижность атомов Н в метильных группах почти соизмерима с подвижностью протона в кольце. Очень большая подвижность водорода метильной группы отмечена также для этилбензола [17], тогда как диэтилбензолы проявляют меньшую склонность к депротонизации.

Поскольку разрыв связи происходит по месту наибольшей спиновой плотности, то в основных средах для КР алкилбензолов можно ожидать в первую очередь депротонизации их метильных групп и образования нейтральных радикалов с последующей фрагментацией боковой цепи и образованием алкилбензолов с меньшим числом атомов углерода в этой цепи, чем в исходной молекуле. Напротив, в протонных средах, где реакция депротонизации подавлена, разрыв связи будет происходить между бензольным кольцом и алкильным заместителем с образованием бензола и алкенового КР.

Исключение составляет КР толуола, так как он является самой сильной СН-кислотой с $pK_a = -13$ [18] в ряду алкилбензолов. Одноэлектронное окисление толуола приводит к КР, в котором положительный заряд бензольного кольца стабилизирован метильной группой, это и объясняет его очень сильную *n*-кислотность. Далее депротонизация такого КР приводит к бензильному радикалу, который стабилизирован сильнее, чем КР толуола, и поэтому кислотно-основное равновесие сильно сдвинуто в сторону депротонизации и практически мало зависит от кислотности среды [19].

При увеличении же числа углеродных атомов в боковой цепи кислотность КР снижается, и реакцией депротонизации становится возможным управлять, регулируя протонодонорные свойства среды, в которой образован КР. Действительно, на декатионированном цеолите Y продуктами крекинга кумола в основном являются бензол и пропилен [20], в то время как на менее кислых формах в продуктах обнаруживается α -метилстирол как результат дегидрирования кумола, первой стадией которого может быть депротониро-

вание КР исходной молекулы. При этом протон может атаковать каркасный кислород с образованием кислотной ОН-группы. Увеличение интенсивности полос гидроксильных групп в ИК-спектрах цеолитов после адсорбции кумола и алкенов на их поверхности было действительно обнаружено в [21, 22]. Однако при большой концентрации собственных ОН-групп на катализаторе при превращениях углеводородов, напротив, наблюдается дегидроксилирование его поверхности [23]. По-видимому, здесь основную роль играют образующиеся СН-кислоты катион-радикальной природы, сила которых выше, чем поверхностных протонных центров. Уменьшение протонной кислотности поверхности, в свою очередь, приводит к усилению реакции депротонизации КР и в конечном итоге увеличению вклада радикальных маршрутов, что в действительности и наблюдается [24].

В рамках представлений о КР-механизмах кислотного катализа получают весьма естественное объяснение хорошо известные эффекты ингибирования каталитических процессов основаниями (пиридин, аммиак и т.д.) и активации водородсодержащими веществами (вода, галогенводороды и др.). Так, в КР пиридина с таким же ПИ, как у бензола, спин локализован на атоме азота [25]. Поэтому у этой молекулы в значительной степени проявляются свойства свободных радикалов, и на КР пиридина переносится атом водорода от растворителя с образованием катиона пиридиния. С рассмотренных позиций понятны ИК-спектральные данные [26, 27], полученные при совместной адсорбции воды и пиридина на алюмосиликате и силикагеле. В работе [27] было показано, что после адсорбции воды на поверхности силикагеля с предварительно адсорбированным пиридином появляется полоса поглощения, соответствующая катиону PyH^+ . Аналогичные результаты были получены и на алюмосиликатных катализаторах [26].

Таким образом, вода, увеличивая активность катализаторов крекинга [15, 26], может играть роль ингибитора радикальных процессов, а основания – роль инициаторов радикальных маршрутов. Действительно, добавление хинолина резко увеличивает выход α -метилстирола [20], т.е. продукта радикального превращения крекинга кумола. Следовательно, если принимать КР как исходные частицы при превращениях углеводородов, то ионные и радикальные маршруты оказываются взаимно связанными через эти КР-формы, и тогда направление их превращений на твердых катализаторах будет определяться кислотной функцией катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hall W.K., Dollish F.R. // J. Colloid. Int. Sci. 1968. V. 26. P. 261.

2. Локтев М.И., Слинкин А.А. // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 1594.
3. Федорова Л.А., Сурин С.А., Чукин Г.Д., Нефедов Б.К. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 6. С. 1503.
4. Hirschler A.E. // J. Catal. 1966. V. 5. P. 196.
5. Plank C.J., Nace M.D. // Ind. Eng. Chem. 1955. V. 47. No. 11. P. 2374.
6. Shih S. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. N. 20. P. 2201.
7. Aalbersberg W.I., Gaaf J., Mackor E.L. // J. Chem. Soc. 1961. No. 3. P. 905.
8. Bolshov V.A., Volodin A.M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1991. V. 46. P. 334.
9. Carter M.K., Vincow G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. No. 1. P. 292.
10. Sagert N.H., Pouteau R.M.L., Bailey M.G., Sargent F.P. // Canad. J. Chem. 1972. V. 50. No. 13. P. 2041.
11. Corio P.L., Shih S. // J. Catal. 1970. V. 18. No. 1. P. 126.
12. Kurita Y., Sonoda T., Sato M. // Ibid. 1970. V. 19. P. 82.
13. Parker U.D., Tilset M. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. No. 20. P. 6371.
14. Pross A. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. No. 12. P. 3537.
15. Пуцми М.Л. // Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. Т. 2. 422 с.
16. Symons M.C.R., Harris L. // J. Chem. Res. (S). 1982. P. 268.
17. Rao D.N.R., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1985. No. 7. P. 991.
18. Bordwell F.G., Jin-Pei Cheng // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. No. 5. P. 1792.
19. Nicholas A.M., Arnold D.R. // Canad. J. Chem. 1982. V. 6. No. 17. P. 2165.
20. Richardson J.T. // J. Catal. 1967. V. 9. No. 2. P. 182.
21. Кубасов А.А., Тончиева К.В. // II Всесоюз. конф. "Применение цеолитов в катализе". М., 1981. С. 254 - 257.
22. Farne G., Braggio F., Rubino L. // Ann. Chim. 1972. V. 62. P. 469.
23. Ward J.W. // J. Catal. 1968. V. 11. P. 259.
24. Forni L., Carra S. // Ibid. 1972. V. 26. P. 153.
25. Морковник А.С., Охлобыстин О.Ю. // Химия гетероцикл. соединений. 1980. № 8. С. 1011.
26. Basila M.R., Kantner T.R., Rhee K.H. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. No. 11. P. 3197.
27. Игнатьева Л.А., Киселев В.Ф., Чукин Г.Д. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. Т. 4. С. 914.

УДК 541.128

КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ.
ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЛКАНОВ

© 1993 г. М. В. Вишнецкая, Б. В. Романовский

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

Поступила в редакцию 12.10.92 г.

Для твердых кислотнo-основных катализаторов предложен механизм изомеризации *n*-алканов, включающий в качестве первой стадии одноэлектронное окисление исходной молекулы с образованием катион-радикала, направление дальнейших превращений которого зависит от длины углеводородной молекулы и ее строения, а также протонной кислотности катализатора.

В общепринятых механизмах каталитических превращений алканов, таких как крекинг и изомеризация в присутствии кислот и суперкислот, наиболее уязвимым местом является способ образования первичной активной частицы – карбкатиона. Предполагаемый в рамках классического карбений-ионного механизма первоначальный отрыв гидрид-иона от молекулы алкана плохо согласуется с фактом образования таких продуктов крекинга, как водород и метан. С точки же зрения механизма Ола, первичная активная частица в крекинге и в изомеризации имеет принципиально различную природу: алкониевый ион – в первом случае и карбениевый ион – во втором. Однако, это предположение не согласуется с фактом последовательного протекания реакций изомеризации и крекинга в присутствии суперкислот, отмеченного еще в 1956 г. Макколеем [1].

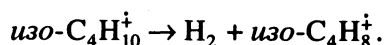
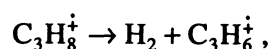
Альтернативой классическому рассмотрению может быть предположение, что первой стадией каталитического превращения алкана является не Н-перенос, а одноэлектронное окисление исходной молекулы с образованием катион-радикала [2].

Детальное исследование химии КР, проведенное во фреоновых матрицах методом ЭПР [3 - 7], позволило выявить целый ряд их особенностей, имеющих прямое отношение к рассматриваемой проблеме.

Катион-радикалы алканов характеризуются сильно выраженной склонностью к депротонизации; их относят к самым сильным СН-кислотам [8]. Стабилизация структуры КР реализуется путем гиперконъюгации CH_3 -группы, которая здесь вдвое эффективнее, чем для нейтральных π -алкильных радикалов [4, 7]. Это делает предпочтительной депротонизацию именно метильной группы в молекуле КР. Так, в случае изобутана основным радикальным продуктом превращений

КР при 100 К был $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ [3], а не более устойчивый вторичный радикал.

Другой важной реакцией КР алканов является превращение в более стабильные алкеновые КР, например [3]:



Одновременно с активацией С–Н-связи в КР происходит также увеличение длины С–С-связи, что способствует фрагментации исходной молекулы. Так, для изобутана и неопентана отмечается образование при 77 К алкенового КР с меньшим числом углеродных атомов [3]:



Таким образом, первичные реакции алкановых КР могут протекать с образованием молекулярного водорода или метана, т.е. тех самых продуктов, появление которых при катализе суперкислотами обычно считается признаком протекания реакции через образование алкониевых ионов [9]. В то же время, как было неоднократно показано [10 - 14], системы, которые относят к суперкислотам, являются одновременно и одноэлектронными окислителями. С другой стороны, набор продуктов, получаемых в этих системах, как отмечено выше, типичен для превращений КР-частиц. Наконец, в целом ряде исследований [15 - 17] показано, что при контакте алканов с такими суперкислотами, как SbF_5 , фторсульфоновая кислота, происходит восстановление последних, причем в качестве восстановителя выступает именно алкан, а не молекулярный водород.

5. Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. No. 15. P. 4496.
6. Iwasaki M., Toriyama K., Nunome K. // Ibid. 1981. V. 103. No. 12. P. 3591.
7. Nunome K., Toriyama K., Iwasaki M. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. No. 6. P. 2499.
8. Nicholas A.M.P., Boyd R.J., Arnold D.R. // Canad. J. Chem. 1982. V. 60. No. 17. P. 2165.
9. Olah G.A., Klopman G.K., Schlosberg R.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. No. 12. P. 3261.
10. Courtneidge G.L., Davies A.G. // Acc. Chem. Res. 1987. V. 20. P. 90.
11. Dessau R.M., Shih S., Heiba E.I. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. No. 2. P. 412.
12. Buchanan A.C., Livingston R., Dworkin A.S., Smith G.P. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. No. 4. P. 423.
13. Bard A.J., Ledwith A., Shine H.J. // Adv. Phys. Organ. Chem. 1976. V. 13. P. 155.
14. Lewis I.C., Singer L.S. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. No. 8. P. 2712.
15. Larsen J.W., Bouis P.A., Watson C.R., Pagni R.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. No. 7. P. 2284.
16. Ledford T.H. // J. Org. Chem. 1979. V. 44. No. 1. P. 23.
17. Herlem M., Bobilliar F., Thiebault A., Jobert-Perol A. // Anal. Lett. 1978. V. A11. No. 10. P. 767.
18. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / Под ред. С.Н. Хаджиева. М.: Мир, 1982. 280 с.
19. Schlesener C.J., Amatore C., Kochi J.K. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. No. 16. P. 3747.
20. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 175 с.
21. Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. М.: Химия, 1983. 304 с.
22. Dolivo G., Gaumann T., Ruf A. // Radiat. Phys. Chem. 1986. V. 28. No. 2. P. 195.
23. Holmes J., Burges P.C., Mollah M.Y., Wolkoff P. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. No. 10. P. 2879.
24. Bouma W.J., Poppinger D., Radom L. // Israel J. Chem. 1983. V. 23. No. 1. P. 21.
25. Wedelboe J.F., Bowen R.D., Williams D.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. No. 9. P. 2333.
26. Daage M., Fajula F. // J. Catal. 1983. V. 81. No. 2. P. 394.
27. Полубенцева М.Ф., Хван К.С., Пикерский И.Э. и др. // Нефтехимия. 1980. Т. 20. № 1. С. 54.
28. Bolton A.P., Lanewala M.A. // J. Catal. 1970. V. 18. No. 1. P. 1.
29. Nagai S., Ohnishi S., Nitta I. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. No. 5. P. 1230.
30. Ichikawa T., Yamaguchi M., Yoshida H. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. No. 25. P. 6400.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 539.19

МЕХАНИЗМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ
ОЛЕФИНОВ

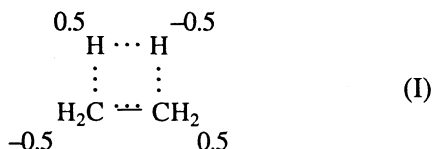
© 1993 г. В. В. Смирнов, В. В. Орлов, В. М. Мамаев

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

Поступила в редакцию 11.11.92 г.

Механизм гидрохлорирования олефинов исследован на примере взаимодействия HCl с этиленом квантово-химическим методом AM1. Показано, что реакция происходит посредством синхронной перегруппировки связей через шестичленное циклическое переходное состояние; это согласуется с предложенным на основе кинетических данных молекулярным механизмом.

Гидрогалогенирование непредельных соединений рассматривают обычно с позиций ионного механизма. Представления об участии в реакции ионов и ионных пар согласуются с закономерностями процессов в полярных растворителях. В слабосолюватирующих средах (твердые матрицы, растворы в неполярных растворителях) образование частиц ионной природы маловероятно [1]. Для газофазного бимолекулярного гидрогалогенирования предложена модель "полуионных пар" [2, 3], предполагающая плоское циклическое переходное состояние:



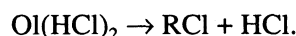
Электронное строение (I) подобно переходному состоянию запрещенной по симметрии циклодимеризации этилена. Поэтому для бимолекулярного присоединения в газовой фазе следует ожидать высокой энергии активации E . Действительно, экспериментальные величины E лежат в пределах 80 - 170 кДж/моль. Протекание газофазного гидрохлорирования через имеющие высокую энергию переходное состояние типа (I) подтверждено квантово-химическим расчетом методом MINDO/3 [4].

Тримолекулярное гидрогалогенирование распространено значительно шире, чем бимолекулярное. Так, гидрохлорирование олефинов в неполярных растворителях описывается кинетическим уравнением третьего порядка [1]:

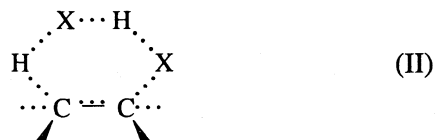
$$V = k_3[\text{O}][\text{HX}]^2.$$

Твердофазное гидрохлорирование также происходит с участием двух молекул HCl и одной — олефина. Исходным состоянием является комплекс состава 2 : 1, продуктом реакции — комплекс HCl

с соответствующим галоидоалканом. Уравнение реакции имеет вид [5]



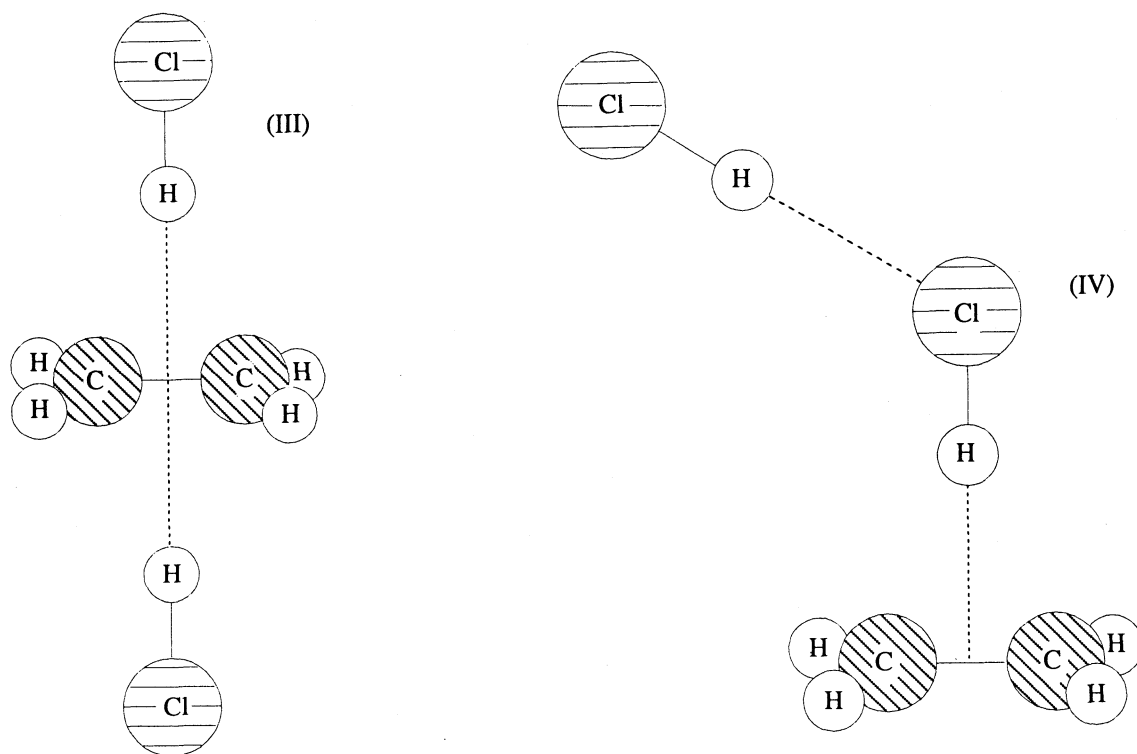
Строение переходного состояния (ПС) подобных процессов впервые предложено Шиловым [6]. Предполагается, что продукт присоединения образуется в результате синхронной перегруппировки связей в шестичленном ПС:



Молекулярный механизм с ПС типа (II) хорошо согласуется с экспериментальными данными [1, 5]. В то же время отсутствует теоретический анализ подобных процессов. Неясно, в частности, насколько выводы, полученные при исследовании твердофазных реакций, происходящих в условиях ограниченной молекулярной подвижности, могут быть распространены на процессы в жидкой и газовой фазах. Не в полной мере обоснованы представления об участии в реакции донорно-акцепторных комплексов [7].

В данной работе молекулярное гидрогалогенирование олефинов исследовалось полуэмпирическим методом AM1 на примере системы $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{HCl}$. Выбор метода обусловлен тем, что он дает хорошие результаты при описании систем с водородными связями. Ранее этот метод был с успехом использован для расчета комплексов HCl с этиленом и другими донорами [8].

Расчеты показали, что независимо от первоначальной конфигурации системы, построенной из взаимодействующих (межмолекулярное расстояние выше 4 Å) молекул, их сближение приводит к образованию комплексов $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$. Ранее строение этих комплексов было исследовано в работе [8]. По данным [8], согласующимися с экспериментальными результатами [9], возможно

Рис. 1. Расчетные структуры метастабильных комплексов $2\text{HCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$.

существование двух конфигураций комплекса: метастабильной с расположением двух молекул HCl по разные стороны плоскости двойной связи (III на рис. 1) и стабильной, в которой с молекулой этилена взаимодействует димер HCl (IV на рис. 1).

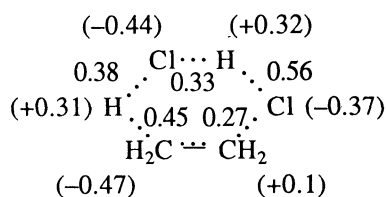
Расчеты показывают, что переход из метастабильного комплекса (III) к структуре (II) энергетически невыгоден. В частности, попытка сблизить две молекулы HCl путем их поворота навстречу друг другу вокруг связи $\text{C}=\text{C}$ вызывает значительный рост энергии и разрыв связей между молекулами C_2H_4 и HCl . Напротив, в комплексе (IV) сближение терминального атома Cl с ближайшим атомом углерода энергетически более выгодно. Оно может происходить без разрыва водородных связей и приводит к ПС, аналогичному (II). Таким образом, комплекс (IV) можно считать интермедиатом.

Начальная точка на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции, близкая к седловой, была найдена в результате построения сечений ППЭ, соответствующих разрыву и образованию связей CH , CCl , HCl . Седловая точка на ППЭ и, соответственно, структура ПС идентифицирована методом минимизации нормы градиента, с анализом собственных значений матрицы Гессе.

Геометрия полученного переходного состояния (V) представлена на рис. 2. Видно, что ПС представляет собой практически плоский шестичленный цикл с длинами связей, промежуточными

между связями в исходных молекулах и продукте (табл. 1).

Переходное состояние (V) характеризуется высокой степенью делокализации электронной плотности. Это наглядно видно из следующей схемы, где вместе с зарядами на атомах приведены порядки разрывающихся и вновь образующихся связей:



Из значений порядков связей видно, что хотя новая связь $\text{C}-\text{H}$ сформирована в ПС в несколько большей степени, чем связь $\text{C}-\text{Cl}$, в целом электронная плотность распределена по циклу почти симметрично. Степень переноса заряда от этилена

Таблица 1

Состояние	$R(\text{CH})$, Å	$R(\text{CCl})$, Å	$R(\text{HCl})$, Å
Исходный комплекс (IV)	2.70	3.96	2.19
ПС (V)	1.34	2.29	1.65
Интермедиат (VI)	1.13	1.78	1.29
Продукт реакции (P)	1.12	1.76	1.29

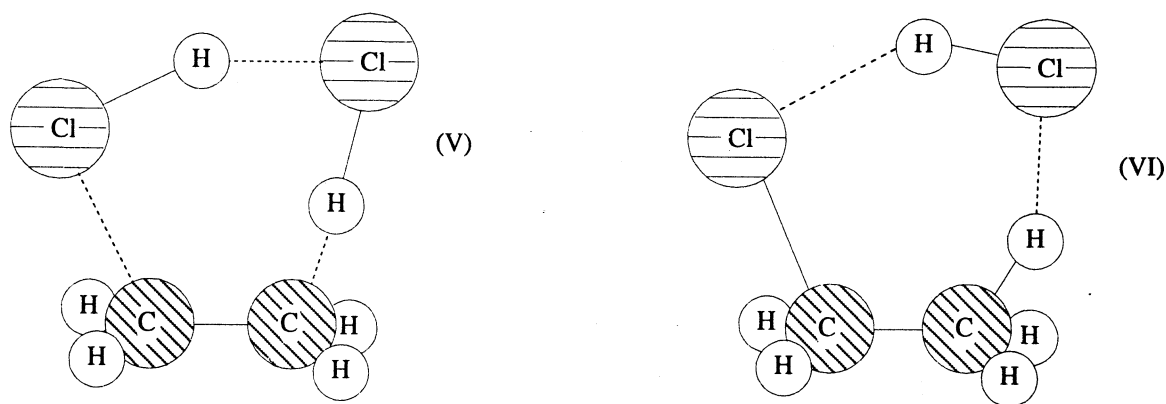


Рис. 2. Структура переходного состояния тримолекулярной реакции $2\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_4$ (V) и интермедиата (VI).

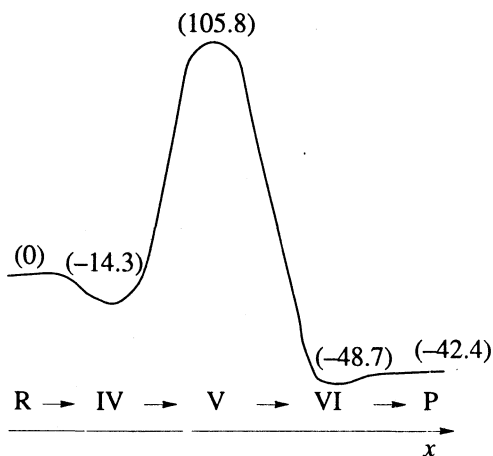


Рис. 3. Топологическая схема реакции гидрогалогенирования этилена. В скобках приведены энергии экстремальных точек на ППЭ (в кДж/моль), x – координата реакции.

к фрагменту $(\text{HCl})_2$ невелика (~ 0.18 заряда электрона). В то же время, в ПС имеет место сильная поляризация связей по сравнению с исходными молекулами (заряды на группах CH_2 этилена близки к нулю, а на атомах H и Cl – ± 0.17) и комплексом $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, где наблюдается лишь сравнительно слабая поляризация молекул HCl [8].

Заметим, что при незначительном удалении от седловой точки (V) на ППЭ (посредством изменения $R(\text{C}-\text{Cl})$ на ± 0.05 Å) оптимизация по методу Девидсона–Флетчера–Пауэлла приводит к спуску в глобальные минимумы, отвечающие комплексам $(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl})$ и $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{HCl})$. Распад последнего комплекса (структура VI, рис. 2) дает продукты реакции (P): $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$. Этот результат находится в прекрасном согласии с экспериментальными данными по гомологам этилена [5]. Энергия связи в комплексе составляет, по данным расчета, 6.3 кДж/моль. Топологическая схема реакции гидрогалогенирования этилена представлена на рис. 3. Расчетная энергия активации достаточно велика (120 кДж/моль по отношению к

комплексу). Этот результат согласуется с данными эксперимента: в отсутствие катализаторов HCl в неполярных средах к этилену практически не присоединяется. В молекулах гомологов этилена индуктивный эффект заместителей должен приводить к снижению энергетического барьера и облегчать протекание реакции.

В целом, результаты данной работы подтверждают возможность реализации молекулярного механизма в гидрохлорировании олефинов. Соотношение между молекулярным и ионным механизмами должно определяться сольватирующими свойствами среды. Рост последних может вызывать дополнительное разделение зарядов и разрыхление связи H–Cl во фрагменте $\text{C} \dots \text{H}-\text{Cl} \dots$. С этой точки зрения ионная пара $(\text{C}_2\text{H}_5)^+ ((\text{HCl})_2)^-$ может рассматриваться как предельный случай (V), а ионный механизм – как предельный случай молекулярного в сильно сольватирующих средах. Вероятно, провести четкую грань между ионными и молекулярными реакциями в конденсированной фазе невозможно, можно говорить лишь о приближении к одному из этих предельных случаев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Г.Б., Смирнов В.В. Молекулярное галогенирование олефинов. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 239.
2. Benson S.W., Bose A.N. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 3463.
3. Benson S.W., Haygen G.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 4036.
4. Фаустов В.И., Фундылер И.Н., Есинова И.А., Юфит С.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 2367.
5. Sergeev G.B., Rostovshikova T.N., Komissarova N.V., Indoleva Ye.V. // Tetrahedron. 1987. V. 43. P. 5853.
6. Шилов Е.А. // Проблемы механизма химических реакций. Киев: Изд-во АН УССР, 1954. С. 7.
7. Фок Н.В. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 17. С. 503.
8. Смирнов В.В., Глориозов И.П., Новиков И.Н., Ростовщикова Т.Н. // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. С. 33.
9. Nelanders B. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 5642.

УДК 543.422.25

САМОДИФФУЗИЯ ПРОТИВОИОНОВ Li^+ И МОЛЕКУЛ ВОДЫ
В МАКРОПОРИСТЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТАХ КУ-23 ПО ДАННЫМ
ИМПУЛЬСНОГО ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

© 1993 г. Г. К. Салдадзе*, Р. И. Тагирова*, В. И. Волков**, С. А. Чижанов**

*Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова

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

Поступила в редакцию 28.12.92 г.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля впервые изучена самодиффузия противоионов Li^+ и молекул воды в гетерогенных системах на примере макропористого сульфокатионита КУ-23. Установлено, что самодиффузия противоионов Li^+ ограничена вследствие наличия соединенных между собой узкими каналами макропор, размер которых оценивается из зависимости коэффициента самодиффузии D_s от времени диффузии t_d как $l = (D_s t_d)^{1/2} \approx 10^{-6}$ м. Установлено, что коэффициенты самодиффузии в порах выше, чем в каналах; в отличие от противоионов Li^+ , для молекул воды и сульфокатионите во всем диапазоне влагосодержаний (от 2.7 до 20.2 молекул воды на сульфогруппу) ограниченная самодиффузия отсутствует. Предложена структурная модель, согласно которой катионит можно представить состоящим из геля и межгель фракций, причем концентрация сульфогрупп в последней меньше. С помощью данной модели объяснены особенности диффузионного транспорта однозарядных противоионов и молекул воды.

Решение вопроса о взаимосвязи процессов транспорта противоионов и молекул растворителя в ионитах и, в особенности в гетерогенных ионитах, имеет принципиальное значение в исследовании природы избирательного ионного переноса.

К настоящему времени совместная диффузия противоионов металлов и молекул воды в гетерогенных сульфокатионитах изучена мало, а зависимости коэффициентов самодиффузии от влагосодержания практически отсутствуют. Основная причина такого дефицита экспериментальных данных – отсутствие надежных методов измерения коэффициентов самодиффузии ионов и молекул в фазе ионита.

С появлением ЯМР-спектрометров с импульсным градиентом магнитного поля [1] возникают принципиально новые возможности проведения совместного измерения на одном образце коэффициентов самодиффузии противоионов Li^+ и протонсодержащих молекул растворителя в различных пространственных масштабах (от 10^{-7} м и выше) в широком интервале температур и влагосодержаний.

Цель данной работы заключается в исследовании диффузионного транспорта противоионов Li^+ и молекул воды в макропористом сульфокатионите КУ-23.

Подготовка образцов для исследования и измерения коэффициентов самодиффузии проводили по методикам [2]. На рис. 1 представлены зависимости коэффициентов самодиффузии противоионов Li^+ от времени диффузии t_d . Наличие та-

кой зависимости ярко выражено для малых влагосодержаний в области t_d до 4 мс.

В этом временном интервале $D_s \sim t_d^{-1}$. Отсюда можно сделать вывод о том, что с точки зрения диффузионного транспорта ионов Li^+ структура транспортных каналов неоднородна. Эта неоднородность проявляется в наличии пор (характерные размеры которых $l = (6D_s t_d)^{1/2} \approx 10^{-6}$ м), соединенных между собой узкими каналами. Коэффициенты самодиффузии противоионов в порах выше, чем в каналах. При $t_d > 4$ мс масштаб пространственного перемещения иона больше, чем размер поры и мы измеряем значение коэффициента самодиффузии в канале. При уменьшении времени t_d наблюдается возрастание значения коэффициентов самодиффузии, однако абсолютное значение коэффициентов самодиффузии ионов в порах не удастся измерить, так как из-за эффектов остаточной намагнитченности величина t_d не может быть меньше 1.5 мс. Как видно из рис. 1, значение коэффициентов самодиффузии ионов Li^+ в порах существенно выше, чем в каналах. За исключением данных рис. 1 изменения коэффициентов самодиффузии осуществляли при $t_d > 4$ мс, иными словами, измеряли диффузию, лимитированную прохождением частицы в канале.

Аналогично исследования для воды показали, что во всем диапазоне влагосодержаний при варьировании n от 2.7 до 20.2 (максимальное влагосодержание), где n – число молекул воды, приходящихся на одну сульфогруппу, коэффициенты

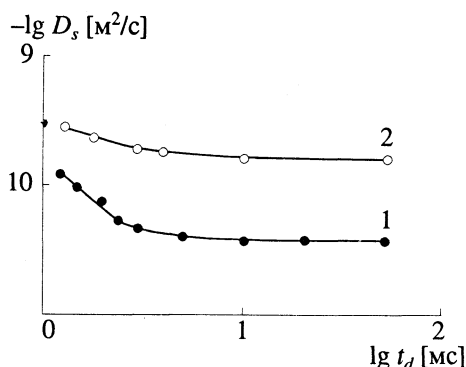


Рис. 1. Зависимости коэффициента самодиффузии иона Li^+ в Li^+ -форме КУ-23 от времени диффузии при $t = 30^\circ\text{C}$: 1 - $n = 4.8$, 2 - $n = 20.2$.

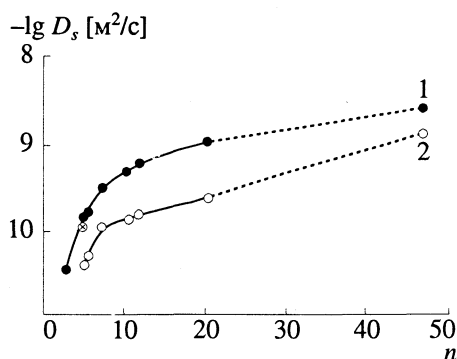


Рис. 2. Зависимости от влагосодержания коэффициентов самодиффузии воды (1) и противоионов Li^+ (2) в Li^+ -форме КУ-23 при $t = 30^\circ\text{C}$.

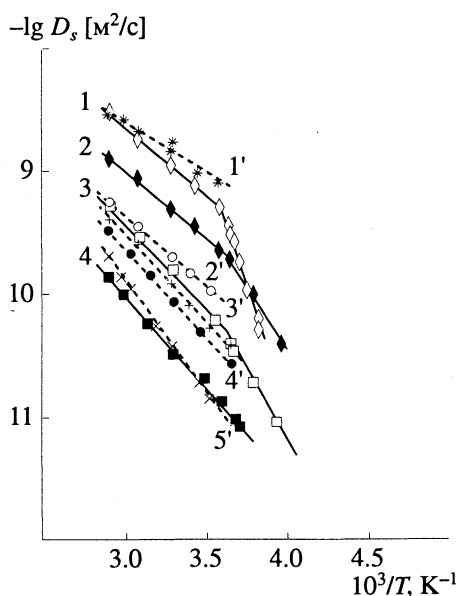


Рис. 3. Зависимость коэффициентов самодиффузии молекул воды (1 - 4) и противоионов Li^+ (1' - 5') в Li^+ -форме КУ-23 от температуры при различных влагосодержаниях: 1' - 1н. раствор LiCl , 1, 2' - $n = 20.2$, 2, 3' - $n = 10.3$, 4' - $n = 7.1$, 3, 5' - $n = 4.8$, 4 - $n = 2.7$.

самодиффузии воды не зависят от величины t_d . Этот факт свидетельствует о том, что в отличие от ионов Li^+ , ограниченная диффузия для молекул воды отсутствует.

Как следует из рис. 2, при максимальном влагосодержании значения коэффициентов самодиффузии ионов Li^+ и молекул воды отличаются на порядок. По мере уменьшения влагосодержания n эти отличия уменьшаются. При $n = 4.8$ значения коэффициентов самодиффузии воды и ионов Li^+ , измеренных при $t_d = 1.5$ мс, совпадают (рис. 2). Как указывалось выше, по мере уменьшения времени t_d измеряемое значение коэффициентов самодиффузии иона Li^+ приближается к значению коэффициента самодиффузии лития в поре и этот коэффициент близок к коэффициенту самодиффузии воды.

Таким образом, при $n \leq h$, где h - число гидратации иона Li^+ в сульфокатионитах, равное 4 [3], движения ионов Li^+ и воды (которая является водой гидратации катиона Li^+) скоррелированы. С увеличением влагосодержания молекулы воды и ионы Li^+ движутся независимо.

На основании полученных экспериментальных данных можно предложить следующую структурную модель катионитов КУ-23. Аналогично представлениям о структуре сульфокатионитов, развитых в работе [4], на основании данных по их электропроводности можно представить катионит КУ-23, состоящим из геля и межгель фракций. Концентрация сульфогрупп в межгель фракции меньше, чем в гель фракции. Поэтому в отсутствие внешнего электролита в межгель фракции находится преимущественно вода, а в гель фракции противоионы Li^+ , SO_3^- -группы и молекулы воды. Молекулы воды в гель и межгель фракциях осуществляют быстрый обмен и их диффузионная подвижность может быть охарактеризована одним коэффициентом самодиффузии. Поскольку не существует барьеров для перехода молекул воды из гель фазы в фазу межгеля, ограниченная диффузия для молекул воды отсутствует.

Противоионы Li^+ имеют более высокую подвижность в гель фазе, поскольку расстояние между сульфогруппами в этой фазе достаточно малы и ионы лития легко перескакивают от групп к группе так же, как и в растворе электролитов. Концентрация SO_3^- -групп в фазе межгеля ниже, чем в гель фазе. В этом случае для того, чтобы произошел перескок иона Li^+ необходимо, чтобы сульфогруппы сблизались на расстояние, достаточное для скачка иона Li^+ . Иными словами, определяющую роль в переносе ионов Li^+ играет энтропийный фактор. С уменьшением влагосодержания роль энтропийного фактора возрастает, о чем свидетельствует возрастание предэкспоненциального множителя D_0 в температурных зависимостях коэффициентов самодиффузии ионов Li^+ (рис. 3, табл. 1), а также

более сильная зависимость D_s от t_d в образцах с меньшим содержанием воды по сравнению с максимально гидратированными образцами (рис. 1).

При больших влагосодержаниях ионы Li^+ образуют разделенную ионную пару с сульфогруппой и имеют возможность отойти на некоторое расстояние от SO_3^- -группы. В этом случае элементарным диффузионным актом является трансляционное перемещение молекул воды в результате разрыва и образования водородной связи. Поскольку не каждое такое перемещение молекулы воды сопровождается трансляционным перемещением иона Li^+ , непосредственная корреляция поступательных движений катионов Li^+ и молекул воды отсутствует. Однако активационные барьеры, которые необходимо преодолеть катионам и молекулам воды, те же самые и определяются разрывом по крайней мере двух водородных связей. По этой причине при больших n энергии активации самодиффузии ионов и молекул воды одинаковы (табл. 1).

При дегидратации в первую очередь удаляются молекулы воды из межгель фракции и молекулы воды, не являющиеся водой гидратации катиона и, начиная с $n = h$, практически остается только вода, которая входит в первые гидратные оболочки иона Li^+ . В межгель фазе дефицит воды (в пересчете на катион Li^+) больше, поэтому коэффициенты самодиффузии иона Li^+ в гель и межгель фазах отличаются более значительно, что сопровождается ярко выраженным эффектом ограниченной диффузии. Для молекул воды, в силу разветвленности сетки водородных связей, межгель фаза по-прежнему не является существенным препятствием и ограниченная диффузия для воды отсутствует.

В этих условиях энергии активации поступательной диффузии катионов Li^+ и молекул воды различны (табл. 1). Основным энергетическим барьером для ионов Li^+ является взаимодействие ион $\text{Li}^+ - \text{SO}_3^-$ -группа, а для молекул воды энергия гидратации иона Li^+ . И, наконец, при $n < h$, когда вся вода фиксирована у катиона, молекулы перемещаются вместе с катионом и их движения скоррелированы с катионом.

Таблица 1. Значения предэкспоненциальных множителей D_0 и энергий активации E самодиффузии воды и противоионов Li^+ в Li^+ -форме катионита КУ-23

n	Частица	$D_0, \text{м}^2/\text{с}$		$E, \text{ккал/моль}$	
		273 - 350 К	250 - 273 К	273 - 350 К	250 - 273 К
20.2	Li^+	1.7×10^{-6}	—	5.3	—
	H_2O	8×10^{-6}	6.5	5.3	13
10.3	Li^+	6.0×10^{-6}	—	6.5	—
	H_2O	7.6×10^{-6}	3×10^{-2}	5.8	10.2
7.1	Li^+	8.2×10^{-6}	—	6.9	—
5.2	Li^+	2.4×10^{-5}	—	7.9	—
4.8	Li^+	4.3×10^{-5}	—	8.4	—
4.8	H_2O	8×10^{-6}	5.1×10^{-3}	6.6	10.2
2.7	H_2O	5×10^{-6}	—	7.3	—
1 н. р-р LiCl	Li^+	3.2×10^{-7}	—	3.3	—

Таким образом, в результате проведенных исследований установлен механизм перемещения однозарядных катионов в макропористых сульфокатионитах КУ-23. Выявлено влияние воды гидратации на ионный транспорт. Предложена структурная модель ионита, объясняющая особенности диффузионного транспорта однозарядных катионов и молекул воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. // Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во КГУ, 1987. С. 224.
2. Волков В.И., Салдадзе Г.К., Тагирова Р.И. и др. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 4. С. 1005.
3. Волков В.И., Тимашев С.Ф. // Там же. 1989. Т. 63. № 1. С. 209.
4. Березина Н.П., Гнусин Н.П., Демина О.А. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 9. С. 1098.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8

ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРИТЕЛЯ В РАСТВОРАХ
ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 1993 г. М. М. Силаев

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

Поступила в редакцию 20.12.92 г.

Получена формула, позволяющая оценивать концентрацию растворителя в растворе формальдегида при какой-либо температуре, если известна общая аналитическая концентрация формальдегида, молекулярная масса растворителя и его плотности при комнатной и заданной температурах.

Растворы формальдегида широко используются в химической технологии [1]. Для расчета концентраций растворителя в растворах формальдегида необходимо знать плотности растворов, которые не всегда известны. В работе [2] приведены для 291 К численные данные измерений плотностей водных растворов формальдегида различных концентраций (от 0 до 14 моль/дм³), выраженных в объемных процентах. Построенный график этой зависимости плотностей растворов от концентраций формальдегида представляет собой прямую линию с положительным тангенсом угла наклона, отсекающую на оси ординат при нулевой концентрации формальдегида в растворе отрезок, соответствующий плотности индивидуального растворителя. Пересчет концентрации формальдегида из объемных процентов ($c_{F,V}$, %) в единицы моль/дм³ (c_F) производили по формуле

$$c_{F,V}, \% = 0.1 c_F M_F, \quad (1)$$

где M_F – молекулярная масса (г/моль) формальдегида.

Обработка данных [2] линейной зависимости плотностей растворов от концентраций формальдегида методом наименьших квадратов приводит к уравнению (коэффициент корреляции 0.9998, стандартное отклонение аппроксимации 9.15×10^{-4}):

$$d_s = d_L + 8.4 \times 10^{-3} c_F, \quad (2)$$

где d_s и d_L – соответственно плотности (г/см³) раствора и индивидуального растворителя (при 291 К); c_F – общая аналитическая концентрация (моль/дм³) формальдегида; размерность коэффициента $8.4 \times 10^{-3} - 10^3$ г/моль.

Концентрация растворителя в растворе формальдегида при комнатной температуре может быть рассчитана по формуле

$$c_L = (10^3 d_s - c_F M_F) d_L / d_s M_L, \quad (3)$$

где c_L и M_L – соответственно концентрация (моль/дм³) и молекулярная масса (г/моль) растворителя.

При какой-либо заданной температуре T концентрация $c_{L(T)}$ (моль/дм³) и плотность $d_{L(T)}$ (г/см³) растворителя связаны с его концен-

трацией c_L и плотностью d_L при комнатной температуре соотношением:

$$c_{L(T)} = c_L d_{L(T)} / d_L. \quad (4)$$

Если заменить в выражении (3) для c_L значение d_s его значением из уравнения (2) и подставить затем в выражение (4) значение c_L из преобразованного таким образом выражения (3), то получим выражение для расчета концентрации $c_{L(T)}$ (моль/дм³) растворителя в растворе формальдегида при какой-либо температуре:

$$c_{L(T)} = \frac{(10^3 d_L - 21.6 c_F) d_{L(T)}}{(d_L + 8.4 \times 10^{-3} c_F) M_L}, \quad (5)$$

где c_F – общая аналитическая концентрация (моль/дм³) формальдегида; M_L – молекулярная масса (г/моль) растворителя; d_L и $d_{L(T)}$ – соответственно плотности (г/см³) растворителя при комнатной и заданной температурах; размерность коэффициента $8.4 \times 10^{-3} - 10^3$ г/моль, коэффициент 21.6 – г/моль.

Выражение (5) может быть использовано для оценки концентраций спиртов в спиртово-формальдегидных растворах при какой-либо температуре в предположении зависимости плотности данного раствора от концентрации формальдегида, близкой к линейной зависимости для водных растворов формальдегида в работе [2]. Оценку концентрации свободной (мономерной, несвязанной) формы формальдегида в растворах формальдегида в воде, этандиоле, алифатических одноатомных насыщенных спиртах C_1-C_3 и 2-метил-2-пропанолу при заданных температуре (343 - 435 К) и его общей (суммарной) аналитической концентрации (1 - 7.8 моль/дм³), включая концентрацию полимерсольватов, можно сделать по эмпирическим формулам, полученным в работе [3] на основе экспериментального спектрофотометрического определения концентрации свободной формы формальдегида в исследованных растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Огородников С.К. Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 280 с.
2. Уолкер Дж.Ф. Формальдегид. М.: Госхимиздат, 1957. С. 106.
3. Силаев М.М., Руднев А.В., Калязин Е.П. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 7. С. 1647.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРОВ ИОДИДА НАТРИЯ В ВОДНЫХ СМЕСЯХ
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 1993 г. А. П. Керн, В. В. Александров, И. В. Довгопол

Харьковский государственный университет

Поступила в редакцию 10.01.92 г.

Определены энтальпии растворения иодида натрия в смесях вода–этиленгликоль при 298.15 К. Рассчитаны энтальпии при бесконечном разведении и энтальпии переноса из воды в смешанный растворитель.

Данная работа является продолжением исследований термодинамических характеристик растворов веществ различной природы [1 - 4]. Цель работы – измерить интегральные энтальпии растворения иодида натрия, так как в литературе отсутствуют такие данные, и полученные термодинамические характеристики сопоставить с аналогичными данными для других электролитов.

Как отмечено в работе [1], необходимо накопление экспериментального материала для объяснения действия двухатомных спиртов на структуру воды. Наличие или отсутствие максимума на зависимости $\Delta H_{\text{pc}} = f(N_2)$ (N_2 – мольные проценты неводного компонента) не решает однозначно существующую проблему.

В данной работе определены экспериментальные интегральные энтальпии растворения NaI в смесях вода–этиленгликоль (ЭГ) (5, 10, 20, 30, 40, 50, 70 и 80 мол. % ЭГ). Область концентраций гликоля определялась растворимостью NaI.

Экспериментальная часть. Этиленгликоль марки “ч” очищали и сушили по известной методике [5, 6]. Образец соли NaI марки “ос.ч.” очистке не подвергали, а перед употреблением тщательно измельчали, сушили при низком давлении и 373 К, хранили в сухом боксе над P_2O_5 , где и производили операции по заполнению калориметрических ампул.

Описание установки, методики проведения опытов и калибровки установки представлено в работе [1]. Дополнительно надежность работы установки проверяли измерением энтальпии растворения NaI в воде при 298.15 К, величина которой при бесконечном разведении составляет 7.545 ± 0.010 кДж/моль (7.535 ± 0.083 кДж/моль [7]).

Измерения энтальпий растворения NaI проводили при 298.15 К и концентрации растворов электролита 0.004 - 0.02 м. Результаты измерений представлены в табл. 1, в ней указана воспроизводимость параллельных результатов измерений.

Обсуждение результатов. Зависимость $\Delta H_{\text{pc}} = f(m)$ имеет линейный ход и практически не зави-

сит от концентрации соли во всех исследуемых смесях. Энтальпии растворения экзотермичны, с увеличением содержания ЭГ в смеси экзотермичность увеличивается.

Стандартные энтальпии растворения рассчитаны на основании экспериментальных данных по уравнению

$$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ} = \Delta H_m + \Delta H_{\text{разв}},$$

где ΔH_m – экспериментальные данные, $\Delta H_{\text{разв}}$ – значение энтальпий разведения, рассчитанные по первому приближению Дебая–Хюккеля. Необходимые для расчета значения производных

$$\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_p; \left(\frac{\partial \ln d}{\partial T} \right)_p \text{ для исследуемых составов}$$

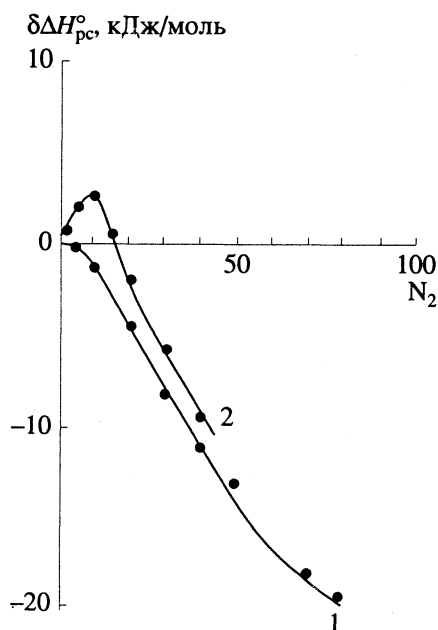


Рис. 1. Энтальпии растворения NaI (1) и NaClO₄ (2) в смесях вода–этиленгликоль.

Таблица 1. Энтальпии растворения NaI в смесях вода–ЭГ (кДж/моль) при различных значениях m и x (мол. % ЭГ)

m	$-\Delta H_{pc}$	m	$-\Delta H_{pc}$	m	$-\Delta H_{pc}$	m	$-\Delta H_{pc}$	m	$-\Delta H_{pc}$	m	$-\Delta H_{pc}$
$x = 5$		$x = 10$		$x = 20$		$x = 30$		$x = 50$		$x = 70$	
0.0045	7.77	0.0182	8.96	0.0089	12.18	0.0130	15.19	0.0047	20.90	0.0054	25.99
0.0049	7.77	0.0200	8.94	0.0096	12.16	0.0131	15.19	0.0086	20.78	0.0054	25.99
0.0095	7.75	0.0272	8.86	0.0131	12.07	0.0174	15.12	0.0089	20.77	0.0082	25.92
0.0145	7.73	0.0274	8.86	0.0132	12.07	$-\Delta H_{pc\infty} = 15.03$		0.0092	20.71	0.0088	25.91
0.0184	7.72	0.0303	8.83	0.0143	12.04	$x = 40$		0.0130	20.71	0.0136	25.79
0.0237	7.70	0.0362	8.76	0.0174	11.96	0.0043	19.09	0.0132	20.71	0.0181	25.70
0.0277	7.68	0.0364	8.76	0.0180	11.95	0.0045	19.00	0.0173	10.65	$-\Delta H_{pc\infty} = 25.62$	
0.0330	7.66	0.0404	8.72	0.0193	11.91	0.0089	18.89	0.0175	20.65	$x = 80$	
$-\Delta H_{pc\infty} = 7.65$		$-\Delta H_{pc\infty} = 8.76$		$-\Delta H_{pc\infty} = 11.98$		0.0089	18.92	0.0176	20.64	0.0041	27.50
$x = 10$		$x = 20$		$x = 30$		0.0133	18.76	$-\Delta H_{pc\infty} = 20.51$		0.0043	27.50
0.0090	9.05	0.0042	12.30	0.0045	15.33	0.0178	18.65	$x = 70$		0.0084	27.40
0.0091	9.05	0.0044	12.30	0.0045	15.33	$-\Delta H_{pc\infty} = 18.61$		0.0041	26.01	0.0091	27.30
0.0097	9.05	0.0049	12.29	0.0087	15.26	$x = 50$		0.0042	26.01	0.0125	27.31
0.0181	8.96	0.0085	12.19	0.0088	15.26	0.0043	20.84	0.0043	26.01	0.0168	27.21
										0.0179	27.18
										$-\Delta H_{pc\infty} = 27.02$	

получены путем математической обработки на ЕС-1052 литературных данных [8, 9]. Ввиду отсутствия сведений о диссоциации NaI в исследуемых смесях мы не вносили поправку в величину ΔH_{pc}° на неполную диссоциацию.

Полученные величины первых энтальпий растворения представлены в табл. 1. Погрешность полученных средних величин с учетом всех погрешностей по нашей оценке не превышает ± 0.010 кДж/моль. Погрешность измерений выражена в виде квадратичной ошибки среднего результата. Полученные значения ΔH_{pc}° были использованы для расчета изменений энтальпии сольватации $\delta\Delta H_{sol}$ (энтальпии переноса из воды в смешанный растворитель), представляющие собой разность энтальпий растворения при бесконечном разбавлении соли в данной паре растворителей.

Зависимость $\delta\Delta H_{sol} = f(N_2)$, где N_2 – мол. % ЭГ, представлена на рис. 1 для NaI и NaClO₄ [1]. Отсутствие максимума эндотермичности для NaI в области малого содержания ЭГ и наличие его для NaClO₄ связано, по нашему мнению, не столько с действием этиленгликоля на структуру воды, сколько с различием во взаимодействии анионов с молекулами смешанного растворителя, а имен-

но: иодид-ион сильнее взаимодействует с молекулами воды, чем перхлорат-ион.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красноперова А.П., Керн А.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 900.
2. Александров В.В., Керн А.П., Ларина Т.В. и др. // Там же. 1991. Т. 65. № 1. С. 212.
3. Керн А.П., Ларина Т.В., Бондарев Н.В. Проблемы термодинамики растворов. Межвуз. сб. М., 1989. В. 158. С. 53 - 57.
4. Керн А.П., Иванова Е.Ф., Асмолова Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 232.
5. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1966. 372 с.
6. Вайсбергер А., Прокауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
7. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 350 с.
8. Morenas M., Souheret J. // Thermochim. Acta. 1978. V. 25. P. 217.
9. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. 400 с.

УДК 541.11

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ТРИИОДИДА ТЕРБИЯ

© 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 12.01.93 г.

В калориметре растворения с изотермической оболочкой установки ЛКБ-8700 проведены измерения энтальпий реакций $Tb(k)$, $TbI_3(k)$, $KI(k)$, $KCl(k)$ и $H_2O(ж)$ с раствором $HCl \cdot 54.38 H_2O$. По полученным данным вычислено значение $\Delta_f H^\circ(TbI_3, k, 298.15 K) = -610.0 \pm 1.1$ кДж/моль.

Данная работа является продолжением проводящихся в Термоцентре РАН исследований энтальпий образования галогенидов лантанидов методом калориметрии растворения в $HCl(aq)$ [1, 2]. Имеющиеся в литературе данные по энтальпии образования $TbI_3(k)$ противоречивы и носят оценочный характер [3 - 5]. В данной работе впервые выполнено прецизионное экспериментальное определение энтальпии образования $TbI_3(k)$ на основании калориметрических измерений энтальпий реакций $Tb(k)$, $TbI_3(k)$, $KCl(k)$, $KI(k)$, $H_2O(ж)$ с раствором $HCl \cdot 54.38 H_2O$.

При проведении работы особое внимание уделялось приготовлению и анализу исходных веществ. В опытах использовался металлический Tb (марки "ТbМ-1") в виде мелких стружек. Согласно анализу, в образце Tb содержалось (масс. %): $Fe < 0.01$, $Cu < 0.03$, $Ca < 0.01$, $\Sigma(Nb, Mo, Ta) < 0.02$, $\Sigma(Y, Gd, Dy) < 0.1$, $C - 0.011$, $O - 0.020$, $N - 0.017$.

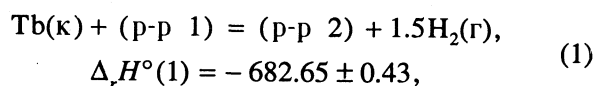
Препарат трииодида тербия был синтезирован по методу [6], заключающемуся в иодировании металла парами иода в двухсекционном кварцевом реакторе. При получении $TbI_3(k)$ секция реактора, содержащая молибденовый тигель с металлическим тербием, нагревалась до 1150 K в течение 6 ч. Затем реактор в течение 12 ч термостатировался при 1200 K, после чего температура печи повышалась до 1400 K, и реактор выдерживался при этой температуре 6 ч. Температура секции с иодом поддерживалась в течение всего синтеза равной 480 K. Полученная соль переносилась в новую ампулу, и проводилась ее вакуумная дистилляция при $T = 1400 K$ и $p = 5 \times 10^{-5}$ Па. Все операции по загрузке ампул проводились в боксе с инертной атмосферой. Полученный препарат TbI_3 был проанализирован на содержание металла методом комплекснометрического титрования с трилоном Б и на содержание иода – гравиметрическим методом (весовая форма – AgI). Результаты химического анализа образца TbI_3 (масс. %): $Tb - 29.43 \pm 0.12$ (теор. 29.45), $I - 70.40 \pm 0.16$

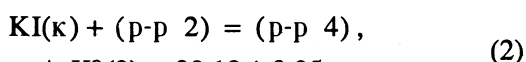
(теор. 70.55). Методом рентгенографического анализа установлена однофазность полученного препарата.

Кроме того, в измерениях использовались следующие реактивы: HCl (марки "ос. ч."); KCl (марки "ос. ч."), дополнительно высушенный до постоянной массы в вакуумном шкафу при 393 K; KI (марки "х. ч."), очищенный трехкратной перекристаллизацией из абсолютного спирта и высушенный до постоянной массы.

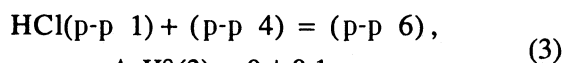
Измерения проводились при 298.15 K в 100 мл-стеклянном реакционном сосуде калориметра растворения с изотермической оболочкой прецизионной калориметрической установки ЛКБ-8700 [7]. Надежность работы калориметра проверялась путем измерения энтальпии растворения стандартного вещества (тригидроксиметиламинометана) в 0.1 н. растворе HCl . Вещества помещались в стеклянные ампулы, которые затем запаивались на кислородной микрогорелке. Все операции с веществами, включая получение стружки металлического тербия, проводились в атмосфере сухого азота. Взвешивание выполнялось на весах "Mettler M55A" с погрешностью $\pm 2 \times 10^{-6}$ г.

При определении стандартной энтальпии образования $TbI_3(k)$ в 100 мл 1.0 н. раствора HCl (раствор 1) последовательно разбивались ампулы с $Tb(k)$, $KI(k)$, $HCl(p-p)$ в первой серии опытов и ампулы с $TbI_3(k)$, $KCl(k)$, $H_2O(ж)$ – во второй серии. В результате проведенных измерений найдены следующие средние значения энтальпий исследуемых реакций (погрешности выражены в виде 95%-ного доверительного интервала, $\Delta_f H^\circ(i)$ – в кДж/моль):

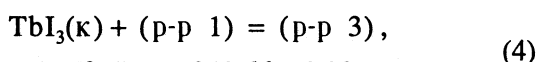




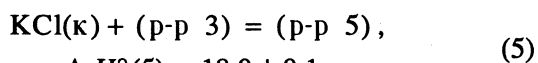
$$\Delta_f H^\circ(2) = 20.18 \pm 0.05,$$



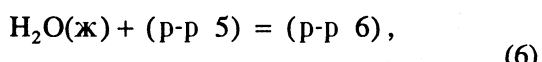
$$\Delta_f H^\circ(3) = 0 \pm 0.1,$$



$$\Delta_f H^\circ(4) = -240.66 \pm 0.28,$$



$$\Delta_f H^\circ(5) = 18.0 \pm 0.1,$$

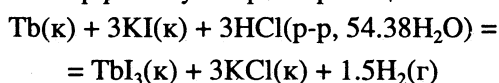


$$\Delta_f H^\circ(6) = (-18.6 \pm 0.4) \times 10^{-3}.$$

Вещества, указанные в уравнениях реакций первыми, содержались в ампулах. В табл. 1 приведены навески веществ, взятые для опытов (N), а также значения $\Delta_f H^\circ$ реакций (1), (2), (4) - (6), полученные в отдельных опытах. Растворы 4 и 5 отличались по содержанию $\text{HCl}(\text{aq})$. В связи с этим для определения соответствующей поправки (δ_1), были проведены измерения энтальпий реакций (3) и (6). Величина поправки вычислялась по уравнению $\delta_1 = \Delta_f H^\circ(3) - n\Delta_f H^\circ(6)$, 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 замкнутый термохимический цикл. Поскольку реакция металлического Tb с раство-

ром 1 сопровождалась выделением газообразного водорода, то через раствор 1 непосредственно перед проведением измерений в течение 15 мин барботировался водород. В результате измерений энтальпии реакции (1) была внесена поправка $\delta_2 = -1881 \pm 2$ Дж/моль на испарение раствора 1 в объем выделяющегося в реакции водорода, а также поправка $\delta_3 = -1.5 \pm 0.5$ кДж/моль на содержание примесей в образце редкоземельного металла. При вычислении поправки на примеси предполагалось, что металлические примеси в образце присутствуют в свободном состоянии, а примеси O , N и C - в виде Tb_2O_3 , TbN и TbC_2 . Учитывалось, что ряд примесей (Cu , Ta) в условиях опытов инертны.

По результатам измерений энтальпий реакций (1) - (6) с учетом поправок δ_1 , δ_2 и δ_3 найдено, что тепловой эффект суммарной реакции



составляет

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ(1) + \delta_2 + \delta_3 + 3\Delta_f H^\circ(2) - \Delta_f H^\circ(4) - 3\Delta_f H^\circ(5) + 3\delta_1 = -435.8 \pm 0.9 \text{ кДж/моль}.$$

С использованием известных из литературы прецизионных значений энтальпий растворения $\text{KCl}(\kappa)$ и $\text{KI}(\kappa)$ до бесконечно разбавленных водных растворов [8], энтальпий образования ионов $\text{Cl}^-(\text{aq})$ и $\text{I}^-(\text{aq})$ в стандартном состоянии [9] и величины $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}, \text{p-p}, 54.38 \text{H}_2\text{O})$ [10], была рассчитана стандартная энтальпия образования кристаллического трииодида тербия:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{TbI}_3, \kappa, 298.15 \text{ K}) &= \Delta_f H^\circ + \\ &+ 3\Delta_f H^\circ(\text{HCl}, \text{p-p}, 54.38 \text{H}_2\text{O}) - \\ &- 3\Delta_{\text{sol}} H^\circ(\text{KI}, \kappa \rightarrow \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ 3\Delta_f H^\circ(\text{I}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ 3\Delta_{\text{sol}} H^\circ(\text{KCl}, \kappa \rightarrow \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- 3\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \\ &= (-435.8 \pm 0.9) + 3(-165.37 \pm 0.11) - 3(20.23 \pm \\ &\pm 0.10) + 3(-56.78 \pm 0.05) + 3(17.241 \pm 0.018) - \\ &- 3(-167.08 \pm 0.10) = -610.0 \pm 1.1 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Таким образом, в последнее время нами были экспериментально определены значения энтальпий образования кристаллических трииодидов четырех "тяжелых" лантанидов (GdI_3 [1], TbI_3 , ErI_3 [2] и LuI_3 [2]). Согласно полученным данным, наблюдается монотонное уменьшение (по абсолютной величине) значений $\Delta_f H^\circ(\text{LnI}_3, \kappa, 298.15 \text{ K})$ (Ln - РЗМ) в указанном ряду. Возможно, однако, что в точке, отвечающей YbI_3 , "монотонность" зависимости $\Delta_f H^\circ(\text{LnI}_3, \kappa) = f(z)$, где z - заряд ядра Ln , будет нарушена, как и в случае $\Delta_f H^\circ(\text{LnF}_3, \kappa)$ [11]; соответствующие экспериментальные данные по $\Delta_f H^\circ(\text{YbI}_3, \kappa, 298.15 \text{ K})$ в литературе отсутствуют.

Таблица 1. Энтальпии (кДж/моль) реакций (1), (2) и (4) - (6) при 298.15 К (N - число молей)

$N \times 10^{-4}$	$\Delta_f H^\circ$	$N \times 10^{-4}$	$\Delta_f H^\circ$
Реакция (1)			
2.5347	-683.03	2.3264	-682.97
2.4773	-682.11	2.5676	-682.79
1.5093	-682.15	2.6811	-682.84
Реакция (2)			
7.8062	20.16	9.4811	20.19
7.1698	20.20		
Реакция (4)			
2.0034	-240.75	4.3018	-240.61
2.1058	-241.02	4.6340	-240.36
2.6377	-240.98	4.7870	-240.19
3.1133	-240.69		
Реакция (5)			
8.6557	17.95	7.1014	18.03
9.1371	17.98		
Реакция (6)			
586.60	-0.0184	571.11	-0.0186
584.18	-0.0187		

Отметим также, что в работе [12] был предложен метод приближенного расчета $\Delta_f H^\circ(\text{LnI}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К})$, основанный на использовании ионной модели и данных по энтальпиям сублимации и энергиям ионизации лантанида и радиусам ионов Ln^{3+} и I^- . В частности, с помощью этого метода в [12] вычислены следующие значения энтальпий образования $\text{LnI}_3(\text{к})$:

Ln	Gd	Tb	Er	Lu
$-\Delta_f H^\circ, \text{кДж/моль}$	614	605	597	561

Приведенные величины хорошо согласуются со значениями $\Delta_f H^\circ(\text{LnI}_3, \text{к})$, полученными нами экспериментально (расхождение не превышает 1 - 5 кДж/моль), за исключением данных, относящихся к LuI_3 , где оно существенно выше. Это, с одной стороны, подтверждает возможность использования предложенного в [12] метода для вычисления энтальпий образования галогенидов лантанидов, с другой – свидетельствует о достаточно высокой степени ионности связей Ln-I в иодидах редкоземельных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фуркалюк М.Ю., Ефимов М.Е., Горюшкин В.Ф. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1180.
2. Фуркалюк М.Ю., Леонидов В.Я., Горюшкин В.Ф. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1361.
3. Hisham W.M., Benson W.S. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 3631.
4. Лишенко Л.Г., Назарова Т.С., Поляков Ю.И., Розен А.А. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 28. № 4. С. 921.
5. Hirayama C., Rome Y.F., Camp F.E. // J. Chem. Eng. Data. 1975. V. 20. No. 1. P. 1.
6. Druding L.F., Corbett J.D. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. No. 28. P. 3110.
7. Медведев В.А., Ефимов М.Е. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1324.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. / Под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гуревича и др. М.: Наука, 1982. Т. 4. Кн. 1. С. 392, 399.
9. CODATA Key Values for Thermodynamics / Ed. by J.D. Cox. D.D. Wagman, V.A. Medvedev. N.Y.; Washington; L.: Hemisphere Publ. Co., 1989. P. 21.
10. Parker V.B. Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes. Washington: U.S. National Bureau of Standards, 1965.
11. Резухина Т.Н., Холохонова Л.И. // Химическая термодинамика (экспериментальные исследования) / Под ред. Я.И. Герасимова, П.А. Акишина. М.: Изд-во МГУ, 1984. С. 107 - 156.
12. Bratsch S., Silber H.B. // Polyhedron. 1982. V. 1. No. 3. P. 219.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭНТРОПИЯ ИЗОПЕНТАНА,
АДСОРБИРОВАННОГО НА ЦЕОЛИТЕ NaX

© 1993 г. А. А. Лопаткин, В. В. Ягов

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

Поступила в редакцию 27.01.93 г.

С помощью выведенного ранее термического уравнения адсорбции изопентана на цеолите NaX проведены расчеты термической составляющей энтропии адсорбированного вещества, $\bar{S}_{\text{терм}}^s$, при разных температурах в интервале 120 - 160°C. Найдено, что значения $\bar{S}_{\text{терм}}^s$ при всех температурах практически совпадают с энтропией жидкого изопентана.

В работе [1] было получено термическое уравнение адсорбции изопентана на цеолите NaX, которое хорошо описывает экспериментальные данные в интервале 120 - 160°C:

$$p = 4.68 \times 10^9 \exp\left(-\frac{5859}{T}\right) \frac{n^s}{647 - n^s T} \times \exp\left(-0.87 \frac{n^s T}{647}\right). \quad (1)$$

Здесь n^s – измеряемая избыточная величина адсорбции, соответствующая равновесному давлению p (в мм рт. ст.) при температуре T . Было найдено, что предельная адсорбция n_m^s зависит от температуры:

$$n_m^s = 647/T. \quad (2)$$

С учетом (2) уравнение (1) можно переписать следующим образом:

$$p = 4.68 \times 10^9 \exp\left(-\frac{48700}{RT}\right) \frac{1}{T} \frac{\theta}{1 - \theta} \times \exp(-0.87\theta), \quad (3)$$

где $\theta = n^s/n_m^s$. С помощью термического уравнения можно в принципе получить явные выражения для любых термодинамических функций (используя также условия равновесия). Для изостерической теплоты адсорбции q_{st} (Дж/моль) из (1) получается соотношение

$$q_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{n^s} = 48700 + RT \times \left(\frac{\theta}{1 - \theta} - 0.87\theta \right). \quad (4)$$

Подчеркнем, что в формуле, определяющей q_{st} , производная берется при $n^s = \text{const}$, а не при $\theta = \text{const}$, как часто можно встретить в литерату-

ре, поскольку n_m^s зависит от температуры. Известно (см., например, [2]), что

$$q_{st}/T = \tilde{S}_g - \bar{S}^s, \quad (5)$$

где $\tilde{S}_g$ – мольная энтропия газа, находящегося в равновесии с адсорбированным веществом, $\bar{S}^s$ – дифференциальная мольная избыточная энтропия адсорбированного вещества [2]. В данном конкретном случае избыточным характером n^s и $\bar{S}^s$ можно пренебречь ввиду большого различия в плотностях газа и вещества в полостях цеолита. Из (4) и (5) получаем

$$\bar{S}^s = \tilde{S}_g - \frac{48700}{T} - R \left(\frac{\theta}{1 - \theta} - 0.87\theta \right), \quad (6)$$

но

$$\tilde{S}_g = \tilde{S}_g^\circ(298) - R \ln \frac{p}{p_0} + \int_{298}^T \frac{c_p^{(r)}}{T} dT, \quad (7)$$

где $\tilde{S}_g^\circ(298)$ – стандартная энтропия газа (изопентана) при 298.16 K, $p_0 = 760$ мм рт. ст. – стандартное давление, $c_p^{(r)}$ – теплоемкость газообразного изопентана, зависящая от температуры. Если теперь вместо p подставить в (7) уравнение (3), т.е. использовать условие равновесия, то получим

$$\begin{aligned} \bar{S}^s = & \left[\tilde{S}_g^\circ(298) + R \ln p_0 - R \ln (4.68 \times 10^9) + \right. \\ & + \left. \int_{298}^T \frac{c_p^{(r)}}{T} dT + R \ln T \right] + \left[2R \times 0.87\theta - R \ln \frac{\theta}{1 - \theta} - \right. \\ & \left. - R \frac{\theta}{1 - \theta} \right] = \bar{S}_{\text{терм}}^s + \bar{S}_{\text{конф}}^s, \end{aligned} \quad (8)$$

где в первых квадратных скобках стоит составляющая энтропии $\bar{S}^s$, зависящая только от темпе-

ратуры и называемая обычно *термической* энтропией, а во вторых квадратных скобках – составляющая, зависящая только от θ и называемая *конфигурационной* энтропией (см., например, [2]). Для нас представляет интерес термическая составляющая $\bar{S}_{\text{терм}}^s$, которую нередко отождествляют с “абсолютной” энтропией адсорбированного вещества (см., например, [3]). Простые молекулярно-статистические модели адсорбции (в основном решеточные) позволяют выразить $\bar{S}_{\text{терм}}^s$ через суммы по состояниям адсорбированных частиц, но для сложных реальных систем, например, для системы изопентан–цеолит, решить такую задачу с приемлемой надежностью не представляется возможным. Поскольку $\bar{S}_{\text{терм}}^s$ по определению не зависит от заполнения θ , то $\bar{S}_{\text{терм}}^s = \bar{S}_{\text{терм}}^s$, где $\bar{S}_{\text{терм}}^s$ – интегральная (или среднечисловая) термическая энтропия, составляющая интегральной избыточной энтропии $\bar{S}^s$ [2] (конфигурационные составляющие $\bar{S}_{\text{конф}}^s$ и $\bar{S}_{\text{конф}}^s$, очевидно, не равны).

Расчет $\bar{S}_{\text{терм}}^s$ проводился по формуле (8). Значения $\bar{S}_g^o$ (298) и коэффициентов в формуле для зависимости $c_p^{(r)}$ газообразного изопентана от температуры были взяты из [4]. Результаты расчета приведены в табл. 1. Для сравнения при тех же температурах была рассчитана энтропия жидкого изопентана $\bar{S}_j$. Исходные данные были взяты также из [4]. Слабой зависимостью $c_p^{(ж)}$ от температуры пренебрегли и использовали формулу

$$\bar{S}_j(T) = \bar{S}_j^o(298) + c_p^{(ж)} \ln T / 298.16. \quad (9)$$

Результаты расчета $\bar{S}_j$ также приведены в табл. 1. Несмотря на то что имеется очень небольшое (~2%) систематическое отклонение $\bar{S}_{\text{терм}}^s$ от $\bar{S}_j$, можно сделать вывод, что эти энтропии *практически совпадают*, особенно с учетом расхождений приводимых в разных справочниках данных по изопентану. Это совпадение, по-видимому, свидетельствует о том, что состояние изопентана в системе связанных полостей и каналов цеолита в каком-то существенном отношении очень близко к его состоянию в жидкости. Совпадают фактически и *температурные коэффици-*

Таблица 1. Сравнение термической энтропии адсорбированного и энтропии жидкого изопентана (Дж/(моль К)) при разных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\bar{S}_{\text{терм}}^s$	$\bar{S}_j$
120	300.3	306.0
130	304.3	310.2
140	308.3	314.2
150	312.3	318.1
160	316.2	321.9

нты энтропии, т.е. термическая часть теплоемкости адсорбированного вещества очень близка к теплоемкости жидкости. Отличия от жидкого состояния описываются конфигурационной составляющей энтропии $\bar{S}_{\text{конф}}^s$, которая вносит значительный вклад только при малых ($\theta \rightarrow 0$) и больших ($\theta \rightarrow 1$) заполнениях полостей цеолита адсорбатом. При $\theta = 0.5$ значение $\bar{S}_{\text{конф}}^s$ очень мало, но не равно нулю (как в модели Ленгмюра [5]). Здесь следует еще раз подчеркнуть, что при одном и том же значении n^s величины θ при разных температурах различны.

Работ, посвященных сопоставлению термодинамических характеристик адсорбированного вещества и объемных конденсированных фаз или газа, сравнительно немного. И нам неизвестны работы, где обнаружилось бы полное совпадение термического вклада в энтропию адсорбированной фазы с энтропией жидкого или твердого адсорбата. Поэтому подробное обсуждение полученного результата откладывается до проведения соответствующих расчетов для других, близких по свойствам адсорбционных систем, чтобы можно было установить, насколько этот результат является общим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягов В.В., Лопаткин А.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1414.
2. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983.
3. Hill T.L., Emmett P.H., Joyner L.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. No. 11. P. 5102.
4. Справочник химика. Т. I. М.; Л.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит-ры, 1962.
5. Кембол Ч. // Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. С. 256 - 275.

ИСААК РУВИМОВИЧ КРИЧЕВСКИЙ (1901 - 1993)

12 января скоростно скончался Исаак Рувимович Кричевский – крупнейший термодинамик, профессор, доктор химических наук, лауреат Государственной премии, Заслуженный деятель науки и техники России.

Исаак Рувимович родился в 1901 г. в Одессе, окончил Одесский химический институт в 1924 г., работал на химических заводах, в Институте химической обороны, с 1931 по 1990 г. – в Институте азота (ныне ГИАП).

Первые научные труды И.Р. Кричевского связаны с развитием отечественной азотной промышленности – он изучал солевые равновесия. В 1933 - 1934 гг. Исаак Рувимович начал исследования термодинамики растворов при высоких давлениях. В этих работах, обобщенных в 1937 г. в его докторской диссертации, впервые был сделан глубокий термодинамический анализ влияния давления на свойства растворов, введено понятие растворимости жидкости в сжатом газе. В те же годы И.Р. Кричевский создал теорию разбавленных растворов неэлектролитов (уравнение Кричевского–Ильинской). Изучение сжимаемости чистых газов и газовых смесей привело его к созданию уравнения состояния, которое до настоящего времени применяется в расчетной практике (уравнение Кричевского–Казарновского).

В 1941 г. И.Р. Кричевский впервые экспериментально доказал существование ограниченной взаимной растворимости газов. За эти работы он был удостоен Государственной премии СССР. Результаты многолетних исследований в области термодинамики фазовых равновесий были обобщены Исааком Рувимовичем в монографии “Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях”.

С 1953 г. и до конца своих дней И.Р. Кричевский занимался изучением поведения растворов в критическом состоянии. Экспериментальные и теоретические работы в этой области велись в различных направлениях: изучение термодинамики критической фазы и поведения разбавленных растворов в критической области, исследование влияния критического состояния на процессы массопереноса.



Он первым начал изучать процессы молекулярной диффузии вблизи критической точки и впервые установил факт практически полного прекращения диффузии вблизи критической точки двойной системы. Эта особенность важна, поскольку оказывает влияние (через молекулярную диффузию) на любые процессы массопереноса, протекающие в критической области.

Изучение критических явлений в трехкомпонентных многофазных системах дало возможность И.Р. Кричевскому экспериментально открыть существование критических явлений высшего порядка.

Работы И.Р. Кричевского по изучению критических разбавленных растворов показали, что разбавленные критические фазы обладают рядом особенностей и предельные значения термодинамических величин зависят от пути подхода к критической точке чистого растворителя. Эти работы открыли новую область физической химии растворов; они обобщены И.Р. Кричевским в монографии “Термодинамика бесконечно разбавленных критических растворов”.

Все годы работы в ГИАП И.Р. Кричевский руководил большим комплексом исследований, необходимых для разработки новых и совершенствования действующих производств.

И.Р. Кричевский опубликовал более 160 научных трудов, которые признаны в научном мире и широко цитируются. Он подготовил большое число кандидатов и докторов наук. Исаак Рувимович создал и руководил еженедельным научным семинаром. Его книги “Понятия и основы термодинамики” и “Термодинамика для многих” отличаются глубиной и оригинальностью. Деятельность И.Р. Кричевского высоко оценена Правительством – он награжден орденами Ленина, Трудового Красного Знамени, Знак Почета и несколькими медалями.

Все, кто знал И.Р. Кричевского, всегда будут помнить его как крупного ученого и прекрасного человека.

Ю.Н. Васильев, М.Б. Иомтев, И.М. Кисиль, И.Л. Лейтес, Л.С. Лесневская, В.Я. Масленникова, А.Ю. Намиот, Э.А. Новиков, В.М. Олевский, М.Г. Остронов, Р.О. Пряникова, П.Д. Рабина, А.М. Розен, А.И. Семенова, Т.А. Семенова, С.П. Сергеев, М.Х. Сосна, С.М. Ходеева, Ю.М. Цимбал, А.В. Шварц