

Том 67, Номер 10

Октябрь 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 № 10 1993 Октябрь

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

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США), Ж.-Л. Калэ (Швеция),
Е. Ковач (Швейцария), У.А. Стилл (США),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

В.В. Болдырев, В.В. Громов, В.М. Грязнов, Л.В. Гурвич,
В.А. Даванков, В.М. Жулин, Я.С. Лебедев, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, И.А. Мясников, Ю.А. Пентин, О.М. Полтораки,
А.Я. Розовский, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, 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 10, 1993

К 75-летию Карповского института

А. П. Симонов

1957

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамика малых кластеров

Д. И. Жуховицкий

1962

Протолитическое равновесие в водных растворах гидразида *n*-хлорбензойной кислоты

В. П. Васильев, В. Ю. Фролов, Б. Ибрагим

1966

Электронная составляющая энтропии плавления полупроводников

А. Р. Регель, В. М. Глазов

1969

Термодинамические свойства *B*- и *C*-модификаций полутороксида европия

Сухушина И. С., Васильева И. А., Дашков С. Б.

1976

Оценка давления насыщенного пара ароматических соединений

Н. Н. Андреев, Ю. И. Кузнецов

1979

Термодинамические свойства систем гексакарбонила подгруппы хрома–пентакарбонил железа

А. К. Баев

1983

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Формирование активного компонента закрепленного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ тетрасульфоталацианинового катализатора

О. Д. Филичева, Ф. А. Белихмаер, А. А. Давыдов, В. Н. Белоусов

1987

Формирование различных состояний железа в феррисиликатах
II. Влияние термодаровой обработки

М. В. Вишнецкая, О. А. Пономарева, А. Ю. Логинов, Б. В. Романовский

1991

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энтальпии растворения протопорфиринов и их комплексов с ионом меди(II) в смесях бензола и хлороформа

О. М. Чернова, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин, Г. А. Крестов

1993

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Свойства поверхности оксида железа, модифицированного стеариновой кислотой и октадециламином

Л. И. Дерновая, А. Е. Чалых, Ю. А. Эльтеков

1996

Термодинамика сорбции уранил-ионов катионитами СФ-5 и КУ-23	2001
<i>С. В. Кертман, Ю. А. Лейкин, Г. М. Тимирязева, Г. М. Кертман</i>	
Адсорбционные свойства полимерных адсорбентов полисорба-1, тепасорба-15 и тенакса-GC	2005
<i>И. А. Бардина, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин, И. С. Протонина</i>	
Адсорбция противоопухолевого антибиотика адриамицина на высокодисперсном кремнеземе	2010
<i>Н. Н. Власова, Н. К. Давиденко, В. А. Бидзиля, Л. П. Головкова, А. А. Свеженцова, В. И. Богомаз</i>	

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Циркуляционная сверхкритическая флюидная хроматография	2014
<i>В. П. Чижиков, Н. Э. Варивончик</i>	

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

“Цепные” топологические индексы для решения прямой и обратной задач “структура–свойство”	2019
<i>Н. В. Витюк</i>	

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Физико-химические свойства сегнетоэлектрического жидкого кристалла, индуцированного производными 1-ментона	2023
<i>А. Р. Имамалиев, М. Г. Наджафова, Д. Ф. Алиев</i>	
Исследование адсорбции аммиака и пропилена на поверхности Fe–Sb-оксидного катализатора методом инфракрасной спектроскопии	2025
<i>А. А. Давыдов, Т. А. Гордымова</i>	
Кинетические закономерности сорбции молекулярного кислорода катодно активированным синтетическим углем	2027
<i>С. В. Садов, Н. В. Соцкая, Т. А. Кравченко</i>	
Термодинамическое моделирование образования 2,3,7,8-тетрахлордibenzo- <i>p</i> -диоксина в процессах горения	2030
<i>Л. В. Гурвич, О. В. Дорофеева, В. С. Иорш</i>	

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДСОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматографические свойства капиллярных колонок с адсорбционным слоем сульфата бария, модифицированного полимерами разной природы	2033
<i>С. А. Ненайденко, Л. Д. Белякова, О. Г. Ларионов, В. Р. Алишоев, В. Г. Березкин</i>	
Влияние структуры алкильных групп молекулы сорбата на его газохроматографическое удерживание	2038
<i>В. А. Герасименко, В. М. Набивач</i>	
Хроматографические свойства трафитированной термической сажи, модифицированной монослоем жидкокристаллического бис(гексилоксибензилиден)фенилендиамин	2041
<i>В. И. Назарова, К. Д. Щербакова, О. А. Щербакова</i>	
Подвижность адсорбированных молекул органических веществ на ионном адсорбенте – сульфате бария	2047
<i>С. А. Резников, Л. Д. Белякова</i>	

Технологические основы направленного синтеза модельных адсорбентов для хроматографии <i>Г. К. Ивахнюк, О. Э. Бабкин, Н. Ф. Федоров</i>	2052
Модифицированные сорбенты на основе технического углерода <i>О. Э. Бабкин, Г. К. Ивахнюк, Н. Ф. Федоров</i>	2056
Поверхностно-слоистые сорбенты на основе молекулярных сит, их применение для экспресс-анализа оксидов углеродов и азота <i>В. Г. Березкин, В. Ф. Третьяков, Е. Ю. Сорокина, Ж. Р. Тужилина, А. Ш. Мамедов</i>	2059
Модель адсорбированного центра для удерживания в жидкостной хроматографии с многокомпонентными подвижными фазами <i>М. Г. Левин, А. И. Гризодуб, Н. Н. Асмолова, В. Д. Григорьева, В. П. Георгиевский</i>	2062
Микросферический силикагель для высокоэффективной жидкостной хроматографии <i>Б. Д. Кабулова, Т. А. Грабовская, С. В. Залялиева</i>	2070
Изменение пористой структуры ферризитированных активных углей <i>О. Н. Пастушенко, Н. И. Шкловская</i>	2073
Химия поверхности порошков синтетических алмазов и их адсорбционные свойства <i>Г. П. Богатырева</i>	2078
Активные центры поверхности пирогенного титанокремнезема <i>Е. Ф. Воронин, В. И. Зарко, Г. М. Козуб, Е. М. Пахлов</i>	2082
Влияние сорбированной воды на диэлектрические характеристики пирогенного кремнезема <i>В. И. Зарко, Г. М. Козуб</i>	2085
Эволюция структуры и адсорбционные свойства цеолитов Na, H-Y в процессе адсорбции-десорбции хлорида водорода <i>Т. А. Верецагина, А. Г. Анишиц</i>	2087
Изменение кислотных и каталитических свойств поверхности оксида алюминия при введении некоторых катионов <i>О. Е. Лебедева, К. А. Исакова, Ж. Н. Есенгулов, А. Г. Сармурзина, Е. В. Лунина</i>	2092
Оценка распределения углерода в углерод-минеральных адсорбентах и закоксированных катализаторах <i>В. Б. Фенелонов, Л. Г. Оккель</i>	2095
Влияние дегидроксилирования и триметилсилирования кремнезема на адсорбцию белков <i>Т. Д. Хохлова, Ю. С. Никитин</i>	2098
Регулирование структуры и химической природы поверхности пористых полимерных сорбентов методом радиационно-химического модифицирования <i>Т. С. Шелепенко, П. В. Зибарев</i>	2100
Структурно-адсорбционные свойства радиационно-привитых пористых полимерных сорбентов <i>В. П. Зибарев, А. Ю. Старшинин, Н. В. Иванкова</i>	2104
Исследование структуры и свойств хемосорбционных слоев монооксида углерода на высокодисперсных металлических адсорбентах методом инфракрасной спектроскопии <i>Н. П. Соколова</i>	2108
Хемосорбционные свойства адсорбентов на основе кобальта, родия, иридия <i>Е. Н. Лужкова, Н. П. Соколова</i>	2111

Твердофазное гидросилилирование в синтезе поверхностных соединений со связью Si–C <i>В. А. Тертых, Л. А. Белякова</i>	2116
Исследование диффузии молекул воды в мембранах типа Нафийон методом молекулярной динамики <i>Ю. К. Товбин, Ю. А. Дьяков, Н. Ф. Васютин</i>	2122
Концентрационные зависимости коэффициента диффузии молекул в неоднородных пористых сорбентах <i>Ю. К. Товбин, Е. В. Вотяков</i>	2126
Концентрация структурных гидроксидов в монтмориллонитовых глинах <i>А. А. Агзамходжаев, Э. А. Арипов</i>	2132
Адсорбция паров бензола на термообработанном монтмориллоните с полигидроксикатионами алюминия <i>С. З. Муминов, Д. Б. Гулямова, Э. А. Арипов</i>	2134
Межфазные характеристики лиофобных капиллярных систем <i>В. Ю. Гусев</i>	2136
Применение асимптотического уравнения динамики сорбции для расчета поглощения хлорид-ионов высокоосновным анионитом при неполной регенерации <i>Г. В. Славинская</i>	2140

К 75-ЛЕТИЮ КАРПОВСКОГО ИНСТИТУТА

4 октября Научно-исследовательскому физико-химическому институту им. Л.Я. Карпова исполнилось 75 лет. В этот день 1918 г. Коллегия Отдела химической промышленности ВСНХ приняла решение организовать при Отделе центральную химическую лабораторию, которая впоследствии выросла в крупный исследовательский институт. Возглавил ее по приглашению заведующего Отделом Л.Я. Карпова известный ученый А.Н. Бах, возвратившийся в Россию после многолетней эмиграции. Ему удалось привлечь к работе в лаборатории группу талантливых молодых сотрудников и вместе с ними с самых первых дней работы создать в ней творческую атмосферу активного научного поиска. Задачей лаборатории, а затем института была научная поддержка практически вновь создаваемой в России химической промышленности. Однако отсутствие специализированных исследовательских организаций химического профиля, необходимость быстро решать постоянно возникающие при широком строительстве новой индустрии технологические и технические проблемы обусловили то, что ученым института пришлось выполнять массу частных прикладных работ, иногда и не связанных напрямую с химической промышленностью. Даже по некоторым из них можно судить о необычайно широком диапазоне этих проблем и о творческих возможностях научных сотрудников института: получение жирных кислот из нефти и изобретение и организация производства карболита (Г.С. Петров), разработка метода электролитического цинкования железа (Д.В. Степанов) и технология золочения звезд Кремля, создание коллоидно-химического способа крепления грунтов, примененного затем при строительстве московского метро, разработка рецепта получения триплекса безосколочного автомобильного и авиационного стекла и посмертное бальзамирование тела вождя (Б.И. Збарский).

По мере развития химической промышленности, появления новых институтов химического профиля, укрепления заводских лабораторий все большую долю в работах института занимают теоретические проблемы физической химии, фундаментальные исследования. Он становится головным физико-химическим институтом страны. От него отпочковывается ряд лабораторий, на базе которых организуются новые научно-исследовательские институты со специализированной тематикой работ. Среди них – ГИАП, НИИ

пластмасс, ВНИИВ, Институт горючих ископаемых и др., позже – Институт физической химии АН СССР, Институт электрохимии АН СССР, Институт катализа СО АН СССР, НИИТЭХИМ. За время существования НИФХИ им. Л.Я. Карпова около двадцати отлично оснащенных лабораторий вместе с высококвалифицированным персоналом, возглавляемых крупными учеными, перешли во вновь создаваемые или другие институты. Этот процесс, развитие науки по ее собственным законам, смена поколений ученых, разумеется, обусловили изменения в направлениях исследований института. Однако многие из них, ключевые в физической химии, продолжают успешно развиваться.

Физикохимия поверхностных явлений – одно из важнейших направлений работ в институте в предвоенные годы – остается фундаментальным в нескольких лабораториях, поскольку поверхностные явления определяют и природу катализа, и течение электрохимических процессов и процессов коррозии металлов, адгезии, фото- и радиационно-химических, мембранных и многих других.

Результаты экспериментальных и теоретических исследований адсорбции и электрохимических явлений (А.Н. Фрумкин с сотр.) стали базой электрохимической теории электродных процессов, растворения и пассивации металлов, коррозии металлов и сплавов (Я.М. Колотыркин с сотр.). Предложены методы защиты металлов от коррозии, ингибирующие добавки, коррозионно-стойкие материалы для электродов. Создаются научные основы для новых ресурсосберегающих и экологически чистых электрохимических технологий.

Проблемы катализа – установление механизмов катализа, построение теории, поиск эффективных катализаторов для конкретных химических процессов – решались и решаются с использованием характерного для НИФХИ им. Л.Я. Карпова кинетического подхода. Результаты исследований в области химической кинетики внесли крупный вклад в развитие теории химических реакций, обосновали правомерность и плодотворность такого подхода. Кинетические модели процессов, разработанные при этом, стали базой для расчетов химических аппаратов, выбора технологических схем и оптимизации процессов. Примерами могут быть реализованные в промышленности процессы синтеза аммиака, конверсии оксида углерода и природного газа,

газификации угля, оксихлорирования этилена и др. (М.И. Темкин, А.И. Гельбштейн и сотр.). Недавним примером целенаправленного поиска новых эффективных катализаторов, в котором результаты кинетических исследований сыграли очень важную роль, может служить катализатор более активный, селективный и в 3 раза более долгоживущий, чем замененный им катализатор промышленного процесса восстановления нитробензола в анилин (А.К. Аветисов с сотр.).

Оснащение института достаточно мощной электронно-вычислительной техникой обеспечило возможность проведения недоступных ранее вычислительных экспериментов с использованием кинетических моделей сложных многостадийных и многомаршрутных процессов с учетом тепло- и массопереноса и гидро- и аэродинамических особенностей потоков реагентов и продуктов. Это создало дополнительные предпосылки для целенаправленной разработки теоретических основ химической технологии – развития одного из основных направлений деятельности современного Карповского института.

Исследования адсорбции активных частиц – атомов и радикалов, а в последнее время – электронно- и даже колебательно-возбужденных молекул – на поверхности полупроводников привели к более глубокому пониманию механизмов хемосорбции, созданию эффективного метода полупроводниковых зондов для исследования свободнорадикальных процессов и высокочувствительных химических сенсоров – детекторов кислорода, хлора, других атомов, радикалов и молекул в газах и жидкостях (И.А. Мясников с сотр.).

Другая ветвь исследований явления адсорбции привела к результатам, важным для теории ионного обмена и хроматографии (Н.Н. Туницкий с сотр.), продолжение их и дальнейшее развитие – к разработке теории мембранных процессов и новых высокоэффективных мембран для разделения газовых и жидких смесей (С.Ф. Тимашев с сотр.).

В настоящее время в институте активно развиваются исследования свойств поверхности и их модифицирования под действием ионных и электронных пучков, низкотемпературной плазмы, лазерного излучения, а также при их комбинированном воздействии с использованием современных экспериментальных методов (ультравысокий вакуум, оже-спектроскопия, термодесорбция, вторичная ионная эмиссия, лазерная импульсная десорбция и др.). Большое внимание уделяется физикохимии тонких слоев, пленок и покрытий. Изучаются элементарные процессы, характерные для различных способов их получения (плазменно- и лазерохимическое осаждение, полимеризация из газовой фазы, эпитаксия, напыление), размерные эффекты, связь между структурой и свойствами. Интересные результаты получены

при разработке методов синтеза и применений в различных целях защитных покрытий, формирующихся в результате газофазной полимеризации *пара*-ксилиленов (И.Е. Кардаш и сотр.), и в исследованиях высокотемпературной сверхпроводимости в тонких пленках (Ю.Я. Томашпольский с сотр.).

Поверхностные явления определяют поведение и коллоидных систем. Их изучение в течение многих лет было одной из важных задач института, а полученные при этом результаты явились крупнейшим вкладом в коллоидную химию (А.И. Рабинович, В.А. Каргин с сотр.). Что касается аэродисперсных систем, то в нашей стране наука об аэрозолях зародилась в Карповском институте (Н.А. Фукс, И.В. Петрянов с сотр.). В знак международного признания выдающихся заслуг одного из основоположников этой науки Н.А. Фукса Международная ассоциация аэрозольных обществ учредила Международную премию имени Н.А. Фукса за крупные достижения в исследованиях аэрозолей. Первая премия им. Н.А. Фукса была вручена его сыном профессору Калифорнийского университета Ш. Фридендеру в 1990 г. на Международном конгрессе по аэрозолям в г. Киото. Именем Н.А. Фукса названа также улица в г. Ганновере (ФРГ), на которой расположен Институт аэрозолей, имеющий в своих стенах мемориальный музей Н.А. Фукса.

Начатые в начале 30-х годов изучением свойств дымов и туманов исследования аэрозолей стали затем одним из основных научных направлений в работах института. Были систематически исследованы закономерности возникновения, распространения и гибели аэрозолей самых разных видов, их поведение в различных условиях (статические и импульсные электромагнитные поля, космос, радиоактивные аэрозоли и т.п.). Одновременно разрабатывались теория и способы фильтрации аэрозолей. Знаменитые фильтры “ФП” (фильтры Петрянова) и разработанная в институте концепция “стерегущей защиты” обеспечили чистоту на многих нуждающихся в ней предприятиях атомной, электронной, химической, металлургической и других отраслей промышленности и помогли сохранить здоровье десяткам тысяч людей. Нетканые материалы фильтров из ультратонких полимерных волокон находят сейчас новые применения (например, в качестве сепараторов для аккумуляторов, фильтров шумов и др.), а результаты исследований аэрозолей все шире используются в интересах экологии, в том числе глобальной, и при разработке новых оригинальных аэрозольных технологий.

Строение вещества – вторая стержневая проблема исследований института в течение многих лет. Установить строение вещества на атомно-молекулярном уровне, понять природу и механизмы элементарных процессов в его химических превращениях, найти их взаимосвязь с макро-

свойствами вещества, другими словами – найти взаимосвязь между микро- и макромиром – это важнейшая задача физической химии, достойный вызов ученым. Сотрудники института были среди пионеров в постановке этой проблемы и в попытках решить ее, привлекая на помощь передовые квантовую теорию и физические методы эксперимента. Сочетание современных теории и эксперимента было сильной стороной выполнявшихся исследований и обеспечило их успех. Крупный вклад в становление и развитие теории строения вещества – квантовой химии – сделали Я.К. Сыркин, Ю.Б. Румер, А.А. Жуховицкий. В институте недолго (до незаконного ареста и расстрела в 1938 г., реабилитирован в 1957 г.), но плодотворно работал талантливый немецкий физик Г. Гельман, эмигрировавший из фашистской Германии, автор первой в научной литературе монографии “Квантовая химия”, ученый, чьим именем названа одна из теорем квантовой химии (теорема Гельмана–Фейнмана).

Квантовая химия, постоянно оставаясь в поле внимания ученых института, развивалась вместе с расширением круга ее приложений. Предложенные ими модели и методы квантово-химических расчетов позволили построить теорию электронного строения, объяснить с ее помощью природу и прогнозировать свойства многих систем, например проводящих полимеров, донорно-акцепторных кристаллов с переносом заряда, недавно синтезированных металлоорганических ферромагнетиков Миллера, комплексов переходных металлов и их каталитическую активность, спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства насыщенных углеводородов, ароматических и гетероароматических соединений, природу радиационно-химических эффектов в конденсированных средах и др. Разработана новая теория реакций с переносом заряда в полярных растворителях, закладывающая основы для применения современных квантово-химических методов при расчетах кинетики и механизмов этого важного класса химических реакций. Недавно рассчитаны реакции нуклеофильного замещения и переноса электрона (М.В. Базилевский, И.А. Мисуркин, В.Г. Плотников, И.Г. Каплан и соотр.). Возможность быстро выполнять громоздкие вычисления с помощью ЭВМ вывела эти и смежные работы на качественно новый уровень. Все шире в институте используются неэмпирические квантово-химические расчеты, методы молекулярной динамики, компьютерное моделирование сложных систем и процессов.

Основные понятия, идеи и подходы к трактовке физико-химических явлений, сформулированные и разработанные в теории строения вещества и в исследованиях взаимосвязи между его строением и свойствами, так или иначе используются практически во всех ведущихся в институте работах, обогащая их содержание, позволяя дать вер-

ную интерпретацию полученных результатов и правильно поставить новые задачи. Проиллюстрировать это можно, упомянув в качестве, казалось бы, совершенно различных примеров разработку систематики молекул по спектрально-люминесцентным свойствам, дающую возможность вести целенаправленный поиск и синтез соединений с заданными спектрально-люминесцентными и генерационными характеристиками (Д.Н. Шигорин с соотр.), выявление взаимосвязи между составом, структурой и свойствами сегнетоэлектриков и синтез на этой основе десятков новых сегнетоэлектриков, а в самое последнее время и высокотемпературных сверхпроводников (Ю.Н. Веневцев с соотр.), установление и интерпретация закономерностей геминальной рекомбинации радикалов и ион-радикалов в конденсированных средах (Х.С. Багдасарьян с соотр.), объяснение природы и механизмов гомогенно-каталитических реакций карбонилирования олефинов с комплексами переходных металлов в качестве катализаторов и других процессов металло-комплексного катализа (Э.С. Петров с соотр.). Перечень таких примеров можно было бы многократно расширить.

Практически с первых дней существования института в его лабораториях были начаты исследования в области химии высокомолекулярных соединений (Г.С. Петров и др.). Уже тогда ученые отчетливо понимали огромное значение для общества синтетических полимерных материалов. С течением времени это научное направление стало одним из важнейших в институте. Научные школы, сложившиеся под руководством крупнейших лидеров полимерной науки – С.С. Медведева и В.А. Каргина, успешно продолжают их дело, плодотворно исследуя процессы синтеза высокомолекулярных соединений, строение и свойства полимеров и композиционных материалов. В последние годы были выполнены основополагающие работы в области радикальной и ионной полимеризации в системах с сильным межмолекулярным взаимодействием, в частности при получении полимеров и сополимеров акриламида, при газофазной полимеризации на поверхности твердых тел, твердофазной полимеризации (получение полиацетиленов), полимеризации лактонов (получение биодеструктурируемых полимерных материалов), в области поликонденсации и другие (А.Н. Праведников, Э.Н. Телешов с соотр.). Результаты изучения структуры и свойств полимеров позволили сформулировать принципы создания высокопрочных высокомолекулярных полимеров (полиэтилен, полипропилен, полиамид, полиакрилонитрил). Установлены и объяснены закономерности специфического процесса деформирования полимерных материалов в адсорбционно-активных жидких средах, позволяющие создавать новые изделия из полимеров с

уникальным комплексом свойств, например мембраны на основе полимерной матрицы с имплантированным жидким фильтрующим элементом (Н.Ф. Бакеев с сотр.). Достижения ученых института в химии и физике полимеров пользуются широкой известностью и международным признанием, многие из них нашли применение в промышленном производстве.

Сравнительно новым полем деятельности института на фоне его долгой истории можно считать радиационную химию. Это направление окончательно оформилось как область серьезных систематических исследований физико-химических процессов, индуцированных действием ионизирующей радиации (электронные и ионные пучки, жесткое электромагнитное излучение, осколки деления ядер, нейтроны и т.п.) и технологических разработок на их основе с появлением в начале 60-х годов в составе института Обнинского филиала с уникальным исследовательским ядерным реактором и комплексом современных радиационно-химических установок. С тех пор Карповский институт со своим филиалом стал одним из немногих в мире признанным авторитетным центром радиационно-химических исследований, в котором успешно разрабатывается как теория взаимодействия электромагнитного излучения с веществом и радиационной стойкости материалов, так и радиационно-химические технологии, в том числе опытно-промышленные. При этом "радиационная химия" следует понимать в более широком смысле, фактически равнозначном понятию "химия высоких энергий". Такие направления, как фото-, плазмо-, лазерная химия и ряд других, охватываемых этим определением, также успешно развиваются в институте (при таком подходе уместно вспомнить, что исследования и прикладные разработки в области фотохимии были начаты в институте еще в середине 20-х годов А.И. Рабиновичем с сотр.).

Приведем только два примера разработанных в последние годы опытно-промышленных радиационно-химических технологий с использованием излучений ядерного реактора. Это технологии получения ядерно-легированных кремния с ультраравномерным распределением по объему кристалла примеси (в данном случае фосфора), недостижимым при других способах легирования, и арсенида галлия – материалов для электроники с превосходным качеством и радиофармпрепаратов (генераторы технеция-99, йод-131, ксенон-133 и др.) для медицинской диагностики и лечения.

Следует отметить характерную особенность Карповского института: будучи крупным многопрофильным исследовательским центром, значительную долю в объеме работ которого занимают исследования фундаментального, академического плана, он, тем не менее, всегда имел и имеет тесные творческие связи с различными отрасля-

ми промышленности. Прочность таких связей зависит от взаимного желания науки и промышленности их иметь, от их движения навстречу друг другу. В разные годы они были более или менее прочными, но никогда не разрывались.

Анализ и даже простое перечисление наиболее весомых результатов исследований, выполненных по всем развиваемым в институте направлениям, невозможны в этой заметке. Однако необходимо отметить, что они значительны. По данным американских специалистов ("The Scientist", 19 февраля 1990 г.), полученным на основе изучения индекса цитирования научных работ, НИФХИ им. Л.Я. Карпова входит в число десяти лучших научно-исследовательских институтов естественно-научного профиля России (фактически бывшего СССР). Среди них лишь два – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и Карповский институт – химического профиля. Свыше 60 сотрудников института – лауреаты Государственных премий в области науки и техники различных рангов, научных премий им. Д.И. Менделеева, им. В.А. Каргина и других. Последним примером является присуждение в 1993 г. Меттлеровской премии Американского термохимического общества проф. Ю.К. Годовскому за выдающийся вклад в исследования термодинамических свойств полимерных материалов.

За прошедшие годы ученые института опубликовали десятки монографий, справочников, учебных пособий. Некоторые из них вошли в естественнонаучную историю как классические трактаты по отдельным научным дисциплинам. Назову лишь несколько книг, опубликованных в самые последние годы: М.А. Брук, С.А. Павлов "Полимеризация на поверхности твердых тел" (М.: Химия, 1990); И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов "Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях" (М.: Наука, 1991); А.В. Путилов, А.А. Копреев, Н.В. Петрухин "Охрана окружающей среды" (М.: Химия, 1991); S.F. Timashev "Physical Chemistry of Membrane Processes" (N.Y.: Ellis, Horwood, 1991); Х.С. Багдасарян "Возбужденные состояния и радикальные реакции в жидкой среде" (М.: Наука, 1992); В.К. Милинчук, Э.Р. Клишпонт, В.И. Тупиков "Основы радиационной стойкости органических материалов" (М.: Энергоатомиздат, 1993).

Понимая важность обмена научной информацией, научного общения, дискуссий, институт выступил инициатором создания в 1930 г. периодических изданий – "Журнала физической химии" и его переводной версии "Acta Physicochimica USSR", где статьи публиковались на английском, немецком или французском языках. Это сыграло очень важную роль в популяризации достижений советской физико-химической науки на Западе. Сейчас журнал также выходит на двух языках, русском и английском.

Институт и филиал активно развивают международные контакты, выступают в роли организаторов различных семинаров, конференций. Одной из важных задач в работе института всегда была подготовка высококвалифицированных специалистов – химиков и физикохимиков. Например, в 1931 г. в институте обучались около 300 лаборантов для центральных заводских лабораторий и институтов и 51 аспирант из научной (27) и так называемой рабочей (24) аспирантуры. Последняя готовила для заводских лабораторий специалистов высшего звена. В настоящее время в институте постоянно обучается от 70 до 100 аспирантов, а в шести специализированных ученых советах ежегодно защищается около 40 диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора химических и физико-математических наук по различным специальностям физической химии и химической физики. Сейчас в институте и филиале работают пять членов Академии наук, около 70 докторов и свыше 300 кандидатов наук.

Обращаясь к истории института, нельзя не вспомнить, кроме уже названных, имена выдающихся ученых, в разное время работавших или продолжающих работать в институте, внесших свою лепту в развитие науки и института. Это Г.Л. Стадников, А.И. Опарин, Б.Г. Тычинин, М.Я. Каган, И.А. Казарновский, В.А. Киреев, А.М. Монозон, Р.Х. Бурштейн, Э.Я. Штубер, А.И. Шатенштейн, Б.А. Брунс, Б.Ф. Ормонт, Г.Л. Натансон, М.А. Проскурин, Г.С. Жданов, К.А. Кочешков, Г.К. Боресков, А.Д. Абкин,

В.И. Веселовский, М.Ф. Мамотенко, М.Е. Дяткина, Н.М. Жаворонков, М.В. Волькенштейн, П.П. Шорыгин, Г.Л. Слонимский, А.Р. Гантмахер, В.Л. Карпоь, Н.И. Никовалев, А.Г. Сутугин, С.Я. Пшежецкий, Е.Н. Гурьянова, М.Г. Слинько, А.Х. Брегер, Н.А. Словохотова, В.В. Лосев. Этот список, конечно же, неполон, но, видимо, лишь в специально историческом очерке, а не в короткой юбилейной заметке можно будет воздать должное всем сотрудникам института и филиала, отдавшим делу института свой талант и плоды труда, частицу души и сердца, создававшим по крупицам атмосферу творчества, традиции, вызывающие чувство гордости быть карповцем.

Разумеется, необходимо особо выделить роль в развитии института его директора в течение более чем трех десятков лет, а ныне Почетного директора Я.М. Колотыркина, сделавшего многое для становления института как хорошо организованной обеспеченной высококвалифицированным персоналом и оснащенной современной экспериментальной аппаратурой научно-исследовательской организации. Аналогичную роль в развитии Обнинского филиала института сыграли его директора С.П. Соловьев и И.Ю. Бабкин.

Карповский институт имеет хорошее прошлое, он всегда был и остается одним из лидеров физико-химической науки и проводником научных идей и результатов в практику. Хочется верить и в его светлое будущее как мощного физико-химического научного центра новой России.

А.П. Симонов

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 533.92

ТЕРМОДИНАМИКА МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ

© 1993 г. Д. И. Жуховицкий

Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва

Поступила в редакцию 27.11.92 г.

Построена полуфеноменологическая модель, описывающая распределение кластеров по размерам в широкой области, включающей малые размеры. Химический потенциал кластера записан в виде линейной функции чисел "внутренних" и поверхностных молекул, различающихся значениями координационного числа. Получен ряд следствий: соотношение между константой равновесия димера и коэффициентом поверхностного натяжения, размерная поправка к коэффициенту поверхностного натяжения в формуле Френкеля. Дана интерпретация экспериментально наблюдавшейся аномально высокой скорости нуклеации паров ртути, записано уравнение состояния пара умеренной плотности.

Проблема описания свойств малых кластеров остается актуальной в течение уже более пятидесяти лет. Она неразрывно связана с задачей о гомогенной нуклеации – переходе пар–жидкость в пересыщенном паре. Ее исчерпывающее решение возможно только на основе точного расчета статистических свойств кластеров, являющихся зародышами жидкой фазы. Однако расчет методами квантовой химии кластеров, содержащих десятки атомов, представляет собой весьма сложную, подчас практически неразрешимую задачу. Поэтому особенную актуальность приобретают полуфеноменологические подходы, в которых неизвестные свойства кластеров моделируются свойствами жидкой фазы или задаются в виде численных параметров.

Наиболее простой и эффективной является модель Френкеля [1], в которой малые кластеры рассматриваются как макроскопические капли. Эта модель хорошо описывает процесс нуклеации, в котором зародыши содержат 50 и более молекул. Однако для кластеров, содержащих менее 30 молекул, она неприменима. Попытки улучшить ее успеха не имели. Так, учет размерных поправок к поверхностному натяжению капли приводит в случае достаточно крупных зародышей к сильно завышенным значениям скорости нуклеации; учет дополнительных степеней свободы, приобретаемых каплей в паре (концепция Лоте и Паунда), совершенно не коррелирует с экспериментом [2].

В данной работе построена полуфеноменологическая модель, описывающая распределение кластеров по размерам в широкой области: от димеров до макроскопических капель. Химический потенциал кластера записан в виде линейной функции чисел "внутренних" и поверхностных молекул, различающихся значениями координационного числа. Найденное распределение позволяет получить ряд практических результатов: соотношение между константой равновесия ди-

мера и коэффициентом поверхностного натяжения, размерную поправку к коэффициенту поверхностного натяжения в формуле Френкеля, а также дать интерпретацию экспериментально наблюдавшейся аномально высокой скорости нуклеации паров ртути и записать уравнение состояния пара умеренной плотности.

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КЛАСТЕРА

Рассмотрим пар как идеальную смесь кластеров различных размеров. Для простоты будем считать, что жидкая фаза состоит из атомов, не связанных в молекулы. Состояние атома в кластере определяется его координационным числом. Атомы, находящиеся во внутренней области кластера, имеют координационное число, близкое к его значению N для соответствующей конденсированной фазы. Назовем их "внутренними" атомами. Для остальных (поверхностных) атомов координационное число меньше N . Таким образом, при $g < N$ (g – размер зародыша) кластер состоит только из поверхностных атомов; при $g > N$ его можно представить в виде ядра, окруженного слоем поверхностных атомов. Предположим, что поверхностная энергия пропорциональна не площади поверхности кластера, как в [1], а числу поверхностных атомов. При этом химический потенциал кластера можно записать в следующем виде:

$$\mu_g = T \ln p_g + \chi_g(T), \quad \chi_g(T) = A(T)g_0 + B(T)g + C(T), \quad (1)$$

где μ_g – химический потенциал кластера, содержащего g атомов; p_g – парциальное давление этих кластеров в паре при температуре T ; g_0 – число поверхностных атомов, A , B и C – функции температуры. Заметим для сравнения, что теории Френкеля соответствовал бы член $Ag_0^{2/3}$ вместо Ag_0 в выражении для χ_g (макроскопическая по-

верхностная энергия). Поскольку при больших g справедливо условие $g_0 \sim g^{2/3}$, в (1) имеется правильный предельный переход к случаю макроскопической капли.

Предполагая, что температура T соответствует жидкому состоянию конденсированной фазы, найдем предельное значение $\mu_g/g \rightarrow \mu_L$ при $g \rightarrow \infty$, где μ_L — химический потенциал атома в жидкой фазе. Отсюда $B = \mu_L$. Записывая (1) для $g = 1$ и 2 , найдем, что $A = \chi_2 - \chi_1 - \mu_L$, $C = 2\chi_1 - \chi_2$. С помощью закона действующих масс $\mu_2 = 2\mu_1$ выразим χ_2 через константу равновесия димера $K_p = p_1^2/p_2$: $\chi_2 = T \ln K_p + 2\chi_1$. Равенство химических потенциалов атома в жидкой фазе и в паре дает $\mu_L = T \ln p_{1s} + \chi_1$, где индекс s означает линию насыщения. Это позволяет переписать (1) в виде

$$\mu_g = T \ln p_g + g\chi_1 + (g_0 - 1)T \ln(K_p/p_{1s}) + (g - 1)T \ln p_{1s}. \quad (2)$$

С помощью закона действующих масс для реакции образования кластера $\mu_g = g\mu_1$ найдем из (2) парциальное давление кластеров размера g или их концентрацию $n_g = p_g/T$:

$$n_g = n_1 \exp(-\Delta\Phi/T), \quad (3)$$

$$\Delta\Phi = (g_0 - 1)T \ln(K_p/p_{1s}) - (g - 1)T \ln S,$$

где $S = p_1/p_{1s}$. Соотношение (3) представляет собой искомое распределение кластеров по размерам. Оно содержит как макроскопическую (p_{1s}), так и микроскопическую (K_p) характеристики вещества и, в отличие от формулы Френкеля [1], не апеллирует к понятию поверхностного натяжения, которое, очевидно, бессмысленно для малых кластеров.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Для дальнейшего необходимо оценить число g_0 как функцию g . При $g < N$ число $g_0 = g$. Можно предположить, что для кластеров с $g > N$, так же как и для жидкости, эффект пространственной структуры атомов незначителен, и ограничиться рассмотрением простейшей (сферической) конфигурации. Рассмотрим кластер как ядро, состоящее из “внутренних” атомов, окруженное слоем поверхностных атомов. Концентрацию атомов в этом слое в единицах концентрации в ядре n_L обозначим η , а его толщину в единицах $r_c = (3/4\pi n_L)^{1/3} - \lambda$. Радиус ядра в этих единицах равен $g_1^{1/3}$, $g_1 = g - g_0$, а g_0 определяется объемом слоя: $g_0 = \eta[(g_1^{1/3} + \lambda)^3 - g_1]$, или

$$g_0 = 3\omega g_1^{2/3} + 3\omega\lambda g_1^{1/3} + \omega\lambda^2, \quad (4)$$

где $\omega = \eta\lambda$. При больших g в первом порядке по параметру $g^{-1/3}$ получим из (4) решение $g_0 = 3\omega g^{2/3}$. Это соответствует учету члена порядка $1/R$ в разложении $\Delta\Phi$ (3) по степеням обратного радиуса

кластера $R = r_c g^{1/3}$, т.е. в этом случае первый член в правой части (3) является поверхностной энергией капли. Записывая эту энергию в виде $4\pi\sigma_0 R^2$, где σ_0 — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, получим

$$\omega = (4\pi/3)\sigma_0 r_c^2 / T \ln(K_p/p_{1s}). \quad (5)$$

В табл. 1 представлены значения ω для различных веществ. Стандартное отклонение от среднего $\bar{\omega} \cong 0.8$ порядка 10%, что соответствует экспериментальной погрешности измерения коэффициента σ_0 (погрешность, связанная с неопределенностью в задании параметров димера, входящих в константу K_p , в ряде случаев значительно выше). Для расчета ω использовались значения n_L , соответствующие плотности жидкой фазы; значения всех параметров были взяты из [3 - 6].

Таким образом, можно считать, что ω является постоянной величиной, не зависящей от природы вещества. При этом уравнение (5) связывает коэффициент поверхностного натяжения с константой равновесия и давлением насыщения. Аналогичное соотношение, связывающее коэффициент поверхностного натяжения с теплотой испарения атома q , было получено Ленгмюром [7] ($4\pi\sigma_0 r_c^2/q \cong 0.64$), однако оно выполняется только при температуре плавления; уравнение (5) справедливо при любой температуре и дает возможность вычислить температурную зависимость коэффициента поверхностного натяжения. Температурные коэффициенты, вычисленные таким способом, хорошо коррелируют с экспериментом (см. табл. 1).

Из определения координационного числа следует, что в кластере из $N + 1$ атомов 1 “внутренний” атом окружают N поверхностных. Согласно (4),

$$3\omega + 3\omega\lambda + \omega\lambda^2 = N,$$

откуда

$$\lambda = (N/\omega - 3/4)^{1/2} - 3/2.$$

Для большинства жидкостей характерно координационное число $N \cong 8.4$ [8]. При $\omega = \bar{\omega}$ найдем

Таблица 1. Значения параметра ω и температурные коэффициенты поверхностного натяжения (в 10^3 Н/(м К)) различных веществ (Э) в точке плавления (I и II — соответственно теоретические и экспериментальные значения — $d\sigma/dT$)

Э	ω	I	II	Э	ω	I	II
Li	0.823	0.226	0.147	Al	0.823	0.333	0.416
Na	0.920	0.117	0.101	Cu	0.782	0.397	0.397
K	0.771	0.095	0.069	Hg	0.783	0.360	0.231
Cs	0.698	0.060	0.049	Ar	0.565	0.197	0.222
Rb	0.801	0.056	0.060	Ne	0.664	0.180	0.321

$\lambda = 1.6 \equiv (4\pi/3)^{1/3}$. Этот результат допускает простую интерпретацию. Действительно, в обычных единицах толщина слоя поверхностных атомов равна $n_L^{-1/3}$, что совпадает с толщиной монослоя. Таким образом, если предположить, что поверхностные атомы образуют монослой, получим из (4) при $g_1 = 1$, $g_0 = N$ величину $\omega \approx 0.8$, постоянную для различных веществ. Среднее расстояние между атомами в поверхностном слое $\bar{r} = \sqrt{2}n_L^{-1/3}$. Для ртути, например, $\bar{r}$ больше, чем среднее расстояние между атомами в точке перехода металл-диэлектрик, что является указанием на существование перехода металл-диэлектрик в малых кластерах ртути.

Наличие характерного переходного участка отмечалось в [9] при измерении потенциалов ионизации кластеров ртути. С точностью до членов порядка $g^{-2/3}$ найдем из (4)

$$g_0 = 3\omega g[g^{-1/3} + g^{-2/3}(\lambda - 2\omega)].$$

Записывая теперь первый член в правой части (3) в виде поверхностной энергии $4\pi\sigma R^2$, где $\sigma =$

$= \sigma_0(1 - \delta/R)$, и учитывая (5), найдем размерную поправку к коэффициенту поверхностного натяжения: $\delta = (2\omega - \lambda)r_c$ или $\delta \approx 0.002r_c$. Таким образом, для больших g размерная поправка практически обращается в нуль, что объясняет хорошо известный факт: капельная модель Френкеля лучше всего согласуется с экспериментом без учета каких-либо размерных поправок [2].

Если размеры кластера малы, понятие поверхностного натяжения теряет смысл. Однако может оказаться удобным формально ввести поверхностное натяжение как функцию размера, используя формулу Френкеля

$$n_g = n_1 \exp(-\Delta\Phi_F/T), \quad (6)$$

$$\Delta\Phi_F = 4\pi\sigma(R)R^2 - (g-1)T \ln S.$$

Тогда из (3) и (5) следует

$$\sigma/\sigma_0 = 0.414(g_0 - 1)g^{-2/3}. \quad (7)$$

Зависимость (7), вычисленная с помощью (4), представлена на рис. 1. Видно, что уже при $g > 50$ отношение $\sigma/\sigma_0 > 0.9$. В этой области отличие σ от σ_0 лежит в пределах экспериментальной погрешности измерения σ_0 , т.е. размерную поправку учитывать не следует. Для сравнения на рис. 1 представлена также величина σ , вычисленная с использованием поправки Толмена [10]

$$\sigma(R)/\sigma_0 = (1 + 2r_c/R)^{-1}.$$

Получаемые с ее помощью значения σ низки даже при $g \sim 10^3$, что приводит к сильно завышенным значениям скорости гомогенной нуклеации.

СКОРОСТЬ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ

Из рис. 1 видно, что, если размер зародыша $g < 30$, σ существенно ниже σ_0 , т.е. использование модели Френкеля должно сильно занижать скорость нуклеации. Такой случай реализуется, если нуклеация происходит при больших значениях пересыщения S . Например, нуклеация пара ртути происходит при $S \sim 10^5$, и ее скорость аномально высока [11]. Точное решение кинетических уравнений [12], описывающих процесс нуклеации, записывается в виде [13]

$$J = r_c^2 n_1 (8\pi T/M)^{1/2} \sum_{g=1}^{\infty} g^{-2/3} n_g^{-1}, \quad (8)$$

где J – число жизнеспособных зародышей, образующееся в единице объема за единицу времени; n_1 – неравновесная концентрация мономеров в паре; n_g – равновесное распределение кластеров по размерам; M – масса атома. Если критический размер зародыша, соответствующий максимуму $\Delta\Phi$, мал, величина $\Delta\Phi$ не определяется формулой Френкеля (6), и формула Зельдовича [12] в этих условиях неприменима.

На рис. 2 представлены результаты расчета пересыщения, соответствующего $J = 1.5 \times 10^7$ (с м³)⁻¹ (критического пересыщения), как функции температуры с использованием (8), рас-

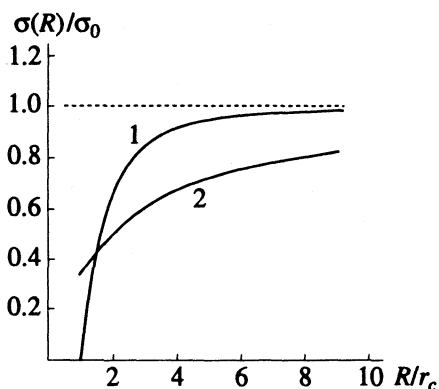


Рис. 1. Размерная зависимость поверхностного натяжения кластера: 1 – расчет по формуле (7), 2 – по формуле Толмена.

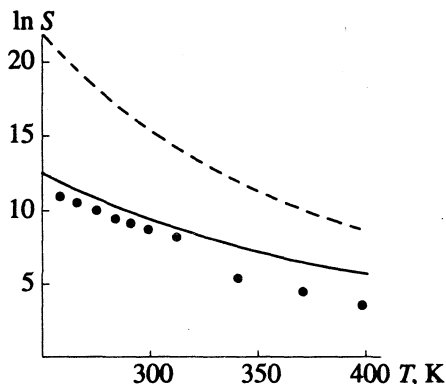


Рис. 2. Критическое пересыщение для пара ртути как функция температуры. Сплошная линия – расчет с использованием формулы (3), пунктир – (6) (классическая теория).

предела (3) и характерных для ртути значений $\omega = 0.783$ и $N = 6$ [8]. Видно, что имеется согласие с экспериментом [11]. Расчет с использованием (8) и распределения (6) (что соответствует формуле Зельдовича) приводит к значениям S на два - четыре порядка выше, что совершенно не согласуется с экспериментом. При $T = 250$ К критический зародыш содержит 17 атомов, что и является причиной неприменимости формулы Зельдовича. Столь малые размеры зародышей должны возникать в процессе нуклеации и некоторых других веществ при температурах порядка температуры плавления. К таким веществам следует отнести, например, алюминий и литий. Размеры зародышей малы также при высоких скоростях охлаждения пара, что справедливо для любых веществ. В этих случаях следует ожидать аномально высоких скоростей нуклеации.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Рассмотрим уравнение состояния равновесного пара умеренной плотности. В этом случае можно считать, что концентрация кластеров с $g > N$ мала, и они не вносят вклада в уравнение состояния. Тогда вместо (3) получим $p_g = p_1^g / K_p^{g-1}$.

Выполняя суммирование в формуле для фактора сжимаемости $Z = pM/\rho T = \sum_{g=1}^{\infty} p_g / \sum_{g=1}^{\infty} g p_g$, получим

уравнение состояния

$$Z = (1 + p/K_p)^{-1}. \quad (9)$$

Учитывая температурную зависимость $K_p = C_0 T^{1/2} \exp(-D/T)$, где C_0 - предэкспоненциальный фактор, D - энергия диссоциации димера, можно рассматривать (9) как двухпараметрическое уравнение состояния (если эти параметры неизвестны). В (9) отсутствует какая-либо информация о конденсированной фазе, поэтому оно применимо также и в закритической области. Единственным требованием, ограничивающим ее применимость, является не слишком большая величина плотности, такая, при которой еще можно ограничиться вкладом в уравнение состояния легчайших кластеров. На рис. 3 представлены результаты расчета фактора сжимаемости пара цезия на изотермах. Видно, что имеется хорошее согласие с экспериментом [5] вплоть до плотностей 40 кг/м^3 .

Выше рассматривался случай простейшей стехиометрии вещества. Допустим теперь, что молекула имеет сложный состав. Тогда все полученные выше соотношения остаются в силе при замене атомных величин на молекулярные. В частности, K_p теперь означает константу равновесия "молекулярного димера". Например, для воды "молекулярным димером" является $(\text{H}_2\text{O})_2$, и уравнение состояния водяного пара с высокой точностью воспроизводится формулой (9) с $D = 2400$ К. Стехиометрия вещества изменяется

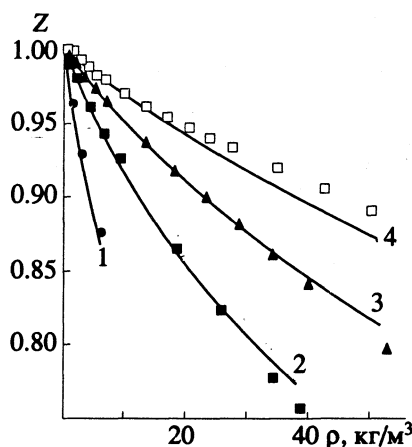


Рис. 3. Изотермический фактор сжимаемости пара цезия (кривые - расчет по формуле (9), точки - экспериментальные данные [5]) при различных температурах: 1 - 1100, 2 - 1500, 3 - 1900, 4 - 2500 К.

также при приближении к критической точке. При этом увеличивается концентрация тяжелых кластеров, которая может превосходить концентрацию мономеров (в паре цезия при $T = 1800$ К на линии насыщения преобладают кластеры, содержащие 3 атома [14], соответствующий димер - $(\text{Cs}_3)_2$). Следовательно, размер, начиная с которого кластер приобретает свойства макроскопической капли, сдвигается в область больших размеров при приближении к критической точке. Аналогичное изменение стехиометрии должно происходить и в конденсированной фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
2. Сутугин А.Г. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 1. С. 166.
3. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
4. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
5. Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals / Ed. by R.W. Ohse. IUPAC, 1985.
6. van Zee R., Blankespoor S., Zwier T. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. No. 8. P. 4650.
7. Langmuir I. // Chem. Rev. 1933. V. 13. No. 1. P. 147.
8. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиз, 1961. 280 с.
9. Rademann K. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1989. V. 93. S. 653.
10. Tolman R.C. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 333.
11. Martens J., Uchtmann H., Hensel F. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 2489.
12. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. № 11 - 12. С. 525.
13. Лушников А.А., Сутугин А.Г. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 3. С. 386.
14. Жуховицкий Д.И. // Теплофизика высоких температур. 1990. Т. 28. № 3. С. 462.

УДК 541.11

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ГИДРАЗИДА *n*-ХЛОРБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

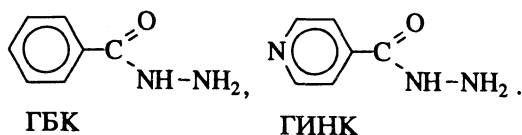
© 1993 г. В. П. Васильев, В. Ю. Фролов, Б. Ибрагим

Ивановский химико-технологический институт

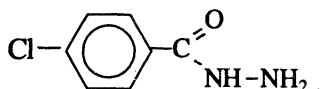
Поступила в редакцию 20.11.92 г.

Из данных потенциометрического и калориметрического титрований в интервале рН 2.0 - 12.0 при ионных силах $I = 0.5, 1.0, 1.5$ (KNO_3) и температурах 25, 35, 45°C рассчитаны термодинамические характеристики ($\lg K$, ΔH° , ΔS°) протонирования и нейтрализации гидразида *n*-хлорбензойной кислоты (ГХБК), а также тепловые эффекты указанных реакций. Стандартные значения pK° и ΔH° реакций кислотной диссоциации протонированной и нейтральной форм ГХБК (2.82 ± 0.09 и 24.51 ± 0.42 кДж/моль; 11.78 ± 0.09 и 46.6 ± 0.8 кДж/моль) получены экстраполяцией соответствующих величин на $I = 0$. Из анализа термодинамических характеристик сделан вывод о вероятной циклической структуре гидразидной группировки аниона ГХБК.

Биологическая активность гидразидов ароматических кислот и использование их в медицине обуславливает необходимость подробного изучения кислотно-основных свойств этого класса соединений. Наличие надежных термодинамических характеристик позволит в известной степени выяснить химизм и выявить закономерности протекающих реакций. Ранее в нашей лаборатории методами потенциометрии и калориметрии были исследованы кислотно-основные равновесия в растворах гидразидов бензойной (ГБК) и изоникотиновой (ГИНК) кислот [1, 2]:



В продолжение этих исследований данная работа посвящена изучению констант и теплот диссоциации гидразида *n*-хлорбензойной кислоты (ГХБК):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали методы потенциометрического и калориметрического титрования. Измерения проводили в интервале рН 2.0 - 12.0 при значениях ионной силы (I) 0.5, 1.0, 1.5 (KNO_3) и температурах 25, 35, 45°C. Препарат ГХБК марки "ч." был синтезирован в Казанском государственном университете.

Потенциометрическое титрование проводили в термостатируемой ячейке при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Разность потенциалов стеклянного (ЭСЛ 63-07) и на-

сыщенного хлорсеребряного электродов измеряли компенсационным потенциометром Р-363 с использованием рН-метра РН-121 в качестве нуль-индикатора. Работу стеклянного электрода в интервале рН 1.0 - 13.0 проверяли по стандартным растворам азотной кислоты и гидроксида калия с одинаковой ионной силой, поддерживаемой нитратом калия.

Растворы ГХБК (0.02 моль/л) титровали 0.1 М раствором HNO_3 или 0.1 М раствором KOH . Ионная сила титрантов и титруемых растворов была одинакова. Дозировку титранта осуществляли весовым методом. Равновесную концентрацию протонов или гидроксид-ионов в исследуемом растворе рассчитывали по уравнению типа:

$$\frac{E_x - E_{\text{ст}}}{59.16} + p c_{\text{HNO}_3}^{\text{ст}} = p [\text{H}^+]_x, \quad (1)$$

где $E_{\text{ст}}$ и E_x – ЭДС электродной пары в стандартных и исследуемых растворах; $p c_{\text{HNO}_3}^{\text{ст}}$ – отрицательный логарифм концентрации азотной кислоты в стандартном растворе.

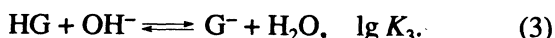
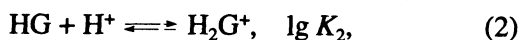
Значения ЭДС электродной пары в стандартных растворах измеряли до и после титрования. Воспроизводимость результатов была не хуже ± 1 мВ. Разность ЭДС в стандартных и исследуемых растворах изменялась от 100 - 150 до нескольких милливольт, что соответствует разности $p [\text{H}^+]_x - p c_{\text{HNO}_3}^{\text{ст}}$ или $p [\text{OH}^-]_x - p c_{\text{KOH}}^{\text{ст}}$ от 2 - 3 до нескольких сотых единицы. Как следует из уравнения (1), использование такой методики при близких значениях E_x и $E_{\text{ст}}$ позволяет уменьшить влияние возможного изменения "стандартного" ($E_0^{\text{каж}}$) и диффузионного потенциалов в процессе титрования на рассчитываемую величину $p [\text{H}^+]_x$.

Таблица 1. Тепловые эффекты и константы равновесия (I – из потенциометрического, II – из калориметрического титрования, III – средние значения) реакций (2) и (3)

I	I		II		III	
	lg K	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	lg K	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	lg K	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль
реакция (2), $t = 25^\circ\text{C}$						
0.5	2.90 ± 0.04	24.77 ± 0.28	3.01 ± 0.04	23.79 ± 0.33	2.95 ± 0.06	24.25 ± 0.27
1.0	3.05 ± 0.04	24.51 ± 0.35	3.21 ± 0.08	23.3 ± 0.6	3.13 ± 0.08	23.81 ± 0.49
1.5	3.18 ± 0.03	23.91 ± 0.38	3.28 ± 0.05	23.42 ± 0.31	3.23 ± 0.05	23.68 ± 0.24
$t = 35^\circ\text{C}$						
0.5	$2.76 \pm 0.05^*$	25.1 ± 0.6	2.82 ± 0.09	24.3 ± 0.6	2.79 ± 0.10	24.7 ± 0.7
$t = 45^\circ\text{C}$						
0.5	$2.62 \pm 0.06^*$	26.8 ± 0.8	2.73 ± 0.04	25.0 ± 0.6	2.67 ± 0.08	25.9 ± 0.5
реакция (3), $t = 25^\circ\text{C}$						
0.5	2.05 ± 0.09	11.03 ± 0.45	2.02 ± 0.14	11.2 ± 1.7	–	–
1.0	1.78 ± 0.03	13.55 ± 0.33	1.84 ± 0.08	12.7 ± 1.2	–	–
1.5	1.55 ± 0.02	17.0 ± 1.0	1.99 ± 0.06	10.6 ± 0.5	–	–

* Рассчитано по уравнению изобары.

Обработка полученных данных по программе РНМЕТР [3] позволила рассчитать константы протонирования (K_2) и нейтрализации (K_3) ГХБК:



Результаты нескольких параллельных титрований давали значения констант, совпадающие в пределах 0.01 - 0.03 логарифмической единицы. В табл. 1 приведены средние арифметические значения полученных величин.

Тепловые эффекты протонирования и нейтрализации ГХБК измеряли на калориметре титрования периодического типа с изотермической оболочкой [4]. Отсутствие систематической погрешности в работе установки проверяли по теплоте нейтрализации сильного основания сильной кислотой. При изучении теплот реакций (2), (3) титровали 0.01 М растворы ГХБК, в качестве титрантов использовали 0.2 М растворы HNO_3 или KOH . Титруемые растворы и титранты готовили на фоне KNO_3 , ионная сила 0.5, 1.0, 1.5. Измерения проводили при 25°C . Теплоту протонирования (2) при $I = 0.5$ измеряли также при 35 и 45°C . Полученные данные обрабатывали по программе HEAT [5]. Программа позволяет рассчитывать тепловые эффекты и константы равновесия реакций, оценивать их погрешности с учетом взаимной корреляции.

Использование потенциометрически измеренных констант для обработки результатов калориметрических измерений с целью расчета тепловых эффектов не всегда позволяло удовлетворительно описать полученные калориметрические данные. Разность экспериментально измеренных тепловых эффектов и рассчитанных с данными значениями констант часто превышала возможную погрешность. Поэтому была пред-

принята попытка использовать калориметрические данные для расчета констант равновесия ($\lg K_2$, $\lg K_3$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из приведенных данных (табл. 1), константы протонирования $\lg K_2$, найденные потенциометрически и калориметрически, близки между собой при всех значениях ионной силы. Температурная зависимость $\lg K_2$, полученная экспериментально, удовлетворительно описывается уравнением изобары с использованием калориметрически найденного теплового эффекта, что также может служить подтверждением достоверности рассчитанных значений. Однако небольшая величина измеряемых тепловых эффектов и высокие коэффициенты корреляции между $\lg K$ и ΔH_f° ($\rho \approx 0.8$) приводят к более высоким погрешностям $\lg K$. Поэтому в качестве наиболее вероятных величин констант протонирования были приняты средние арифметические между значениями, полученными двумя методами, которые и использовались для окончательного расчета тепловых эффектов протонирования ГХБК. При этом достигалось удовлетворительное согласование рассчитанных и измеренных тепловых эффектов.

Константы нейтрализации ГХБК ($\lg K_3$), рассчитанные из калориметрических данных при ионной силе 0.5 и 1.0, хорошо согласуются со значениями, найденными потенциометрически (табл. 1). Однако при $I = 1.5$ значения $\lg K_3$, полученные двумя методами, существенно различаются. Причина, вероятно, заключается в высокой относительной погрешности измерения малых тепловых эффектов и сильной корреляции между

Таблица 2. Термодинамические характеристики кислотно-основных равновесий в водных растворах гидразида *n*-хлорбензойной кислоты при 298 К

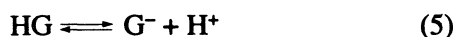
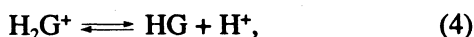
<i>I</i>	<i>pK</i>	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль К)
реакция (4)			
0	2.82 ± 0.09	24.51 ± 0.42	28.3 ± 2.2
0.5	2.95 ± 0.06	24.25 ± 0.27	24.9 ± 1.5
1.0	3.13 ± 0.08	23.81 ± 0.49	20.0 ± 2.2
1.5	3.23 ± 0.05	23.68 ± 0.24	17.6 ± 1.3
реакция (5)			
0	11.78 ± 0.09	46.6 ± 0.8	-69.2 ± 3.1
0.5	11.67 ± 0.09	45.06 ± 0.45	-72.2 ± 2.3
1.0	11.94 ± 0.03	43.19 ± 0.33	-83.7 ± 1.2
1.5	12.17 ± 0.02	39.7 ± 1.0	-99.8 ± 3.4

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики протолитических равновесий в водных растворах гидразидов бензойной (НВ), *n*-хлорбензойной (НГ) и изоникотиновой (НИН) кислот

№	Реакция	<i>pK</i> ⁰	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль К)
1	$H_2B^+ \rightleftharpoons HB + H^+$	$3.06 \pm \pm 0.11$	$23.44 \pm \pm 0.35$	$20.0 \pm \pm 2.3$
2	$HB \rightleftharpoons B^- + H^+$	$12.27 \pm \pm 0.23$	—	—
3	$H_2G^+ \rightleftharpoons HG + H^+$	$2.82 \pm \pm 0.09$	$24.51 \pm \pm 0.42$	$28.3 \pm \pm 2.2$
4	$HG \rightleftharpoons G^- + H^+$	$11.78 \pm \pm 0.09$	$46.6 \pm \pm 0.8$	$-69.2 \pm \pm 3.1$
5	$H_3IN^{2+} \rightleftharpoons H_2IN^+ + H^+$	$1.50 \pm \pm 0.16$	$23.70 \pm \pm 0.17$	$50.8 \pm \pm 3.1$
6	$H_2IN^+ \rightleftharpoons HIN + H^+$	$3.58 \pm \pm 0.06$	$13.64 \pm \pm 0.16$	$-22.8 \pm \pm 1.3$
7	$HIN \rightleftharpoons IN^- + H^+$	$10.94 \pm \pm 0.07$	$32.86 \pm \pm 0.20$	$-99.2 \pm \pm 1.5$

величинами $\lg K$ и ΔH° . Поэтому для окончательного расчета теплот нейтрализации использовались значения констант, полученных потенциометрически.

Термодинамические характеристики диссоциации протонированной и нейтральной форм ГХБК



рассчитаны с использованием литературных данных по теплотам и константам диссоциации воды [6, 7] и приведены в табл. 2. Значения ΔH° и $\lg K^\circ$

при нулевой концентрации фонового электролита рассчитаны методом наименьших квадратов по уравнениям [6]:

$$\Delta H^\circ - \Delta z^2 \psi(I) = \Delta H^\circ + bI,$$

$$\lg K + \frac{\Delta z^2 0.5107 I^{1/2}}{1 + 1.6 I^{1/2}} = \lg K^\circ + bI.$$

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что в отличие от диссоциации протонированного ГХБК, сопровождающейся небольшим возрастанием энтропии, диссоциация нейтральной формы, напротив, приводит к значительному ее уменьшению. Такое различие в величинах ΔS° (~100 Дж/(моль К)) трудно объяснить только различием Δz^2 реакции и связанными с этим гидратационными эффектами. По-видимому, диссоциация нейтрального ГХБК сопровождается структурной перестройкой гидразида с образованием водородной внутримолекулярной связи между кислородом и первичной аминогруппой. Это, очевидно, приводит к уменьшению внутренней энтропии молекулы. При сравнении термодинамики аналогичной реакции для ГИНК [1, 2] (реакция 7 в табл. 3) и ГХБК можно предположить, что замещение в *n*-положении углерода бензольного кольца на атом азота увеличивает электронную плотность на кислороде, что облегчает образование водородной связи. Этим, вероятно, можно объяснить более отрицательное значение ΔS° и значительно меньшую эндотермичность диссоциации ГИНК по сравнению с ГХБК.

При сравнении стандартной термодинамики кислотной диссоциации протонированной первичной аминогруппы ГБК, ГХБК и ГИНК (реакции 1, 3, 5 в табл. 3) можно отметить, что все характеристики (*pK*, ΔH° , ΔS°) для ГБК и ГХБК очень близки. Усиление кислотных свойств NH_3^+ -группы ГИНК обусловлено возрастанием величины ΔS° , так как тепловые эффекты диссоциации практически одинаковы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю., Ибрагим Б. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 929.
2. Гаравин В.Ю., Васильев В.П., Ибрагим Б. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. "Термодинамика органических соединений". Минск, 24 - 26 апреля 1990. Минск, 1990. С. 116.
3. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
4. Васильев В.П., Бородин В.А., Фролов В.Ю. // Теорет. и эксперим. химия. 1988. № 3. С. 384.
5. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
6. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982. 320 с.
7. Martell A.E., Smith R.M. Critical stability constants. Chem. Soc. London, 1974.

ЭЛЕКТРОННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ
ЭНТРОПИИ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

© 1993 г. А. Р. Регель, В. М. Глазов

Московский институт электронной техники

Поступила в редакцию 28.12.92 г.

Рассмотрены и сопоставлены различные методы оценки вклада изменений состояний электронной подсистемы ковалентных кристаллов в энтропию их плавления. В числе известных ранее рассмотрен метод оценки электронной составляющей энтропии плавления, основанный на том, что изменения характера химической связи при плавлении по типу полупроводник–металл приводит к необходимости при описании поведения электронов переходить от статистики Максвелла–Больцмана к статистике Ферми–Дирака. На основе этого подхода получено аналитическое выражение, позволяющее рассчитать электронную составляющую энтропии плавления и оценить изменение эффективных масс электронов и их подвижности в процессе фазового перехода кристалл–расплав. Показано хорошее согласие результатов расчета электропроводности на основе полученных данных по подвижности с экспериментальными значениями. Сделан вывод, что вклад изменений состояния электронной подсистемы ковалентных кристаллов в процессе фазового перехода кристалл–расплав является физически реальной и весьма важной характеристикой.

Классические труды Н.Ф. Мотта [1, 2] внесли фундаментальный вклад в развитие теории неупорядоченных систем, к числу которых относятся аморфные тела, стекла, а также жидкие тела (за исключением жидких кристаллов).

Среди жидких тел важную роль играют электронные расплавы, к числу которых мы относим жидкие металлы и полупроводники [3]. Переход кристаллического вещества из твердого состояния в жидкое сопровождается структурным разупорядочением, которое, в первую очередь, характеризуется потерей дальнего порядка.

Процесс фазового перехода кристалл–расплав сопровождается соответствующим изменением энтропии:

$$\Delta S_m = S_L - S_S, \quad (1)$$

где ΔS_m – энтропия плавления, S_L , S_S – энтропии расплава и кристалла в точке плавления. Следует, однако, отметить, что структурное разупорядочение не является единственной причиной возрастания энтропии при плавлении.

Согласно Мотту, энтропия плавления определяется изменениями в спектре колебаний атомов при переходе из твердого состояния в жидкое [4]. При этом Мотт опирался на идеи Дебая–Френкеля о близости расплава и кристалла и рассматривал атомное движение в кристалле и расплаве при температуре плавления, как набор гармонических осцилляторов, колеблющихся с различными характеристическими частотами. Колебательный спектр кристалла и расплава по Мотту [4] при температуре плавления достаточно хорошо аппроксимируется эйнштейновским приближе-

нием, поскольку при этом, как правило, выполняется условие:

$$kT \gg \hbar \nu. \quad (2)$$

Процесс плавления, с точки зрения изменения характера колебательного спектра системы, характеризуется снижением максимальной частоты колебаний частиц за счет определенного ослабления сил сцепления и прочности межатомных связей при переходе из твердого состояния в жидкое.

Исходя из допущения о постоянстве статистических сумм состояний в кристалле и расплаве при температуре плавления, Мотт получил изменение энтропии системы осцилляторов в расчете на 1 моль вещества при уменьшении характеристической частоты от ν_S до ν_L :

$$\Delta S_m = 3R \ln(\nu_S/\nu_L). \quad (3)$$

Таким образом, задача сводится к оценке характеристических частот в кристалле и расплаве при температуре плавления.

Исходя из тех же основных предпосылок, Мотт установил взаимосвязь между энтропией плавления и изменениями электропроводности при переходе из твердого состояния в жидкое:

$$\Delta S_m = \frac{3}{2} R \ln(\sigma_S/\sigma_L), \quad (4)$$

где σ_S и σ_L – электропроводность кристалла и расплава при температуре плавления.

Выражение (3) является, по сути дела, основным при расчете колебательного вклада в энтропию плавления многих простых веществ, однако оценка предельных частот колебаний частиц в

кристалле и расплаве в известной степени затруднена. В конечном итоге многочисленные проверки соотношения (4), показали, что в ряде случаев наблюдаются заметные расхождения между расчетными и экспериментальными данными.

Однако, как было отмечено в работах А.Р. Регеля [5, 6], формуле Мотта (4) следуют так называемые “нормальные” металлы, отличающиеся примерно одинаковыми значениями энтропии плавления (~ 2 э. е.). В то же время полуметаллы галлий, сурьма и висмут, отличающиеся повышенными значениями энтропий плавления (~ 5 э. е.) характеризуются “аномалиями” при плавлении. Для этих веществ, как известно, плавление сопровождается заметным возрастанием координационного числа и усилением “металлизации связей”. Последнее обстоятельство непосредственно проявляется в повышении электропроводности галлия, сурьмы и висмута при плавлении. Формула Мотта (4) при этом не дает даже косвенного указания на направление изменения электрических свойств при их плавлении. Еще более разительная картина наблюдается для полупроводников германия и кремния, плавление которых сопровождается кардинальными изменениями структуры ближнего порядка и характера межатомных связей. При этом они отличаются аномально большими значениями энтропии плавления (~ 7 э. е.). Отмеченные факты указывают на то, что энтропия плавления, помимо структурной разупорядоченности и изменений колебательного спектра частиц при плавлении, отражает также сопровождающие данный процесс изменения характера химической связи, которые, как известно, точно связаны с изменением состояния электронной подсистемы.

Этот вывод следует также из анализа характера зависимости энтропий плавления простых тел от порядкового номера соответствующих элементов в периодической таблице Д.И. Менделеева [7]. Особенности этой зависимости свидетельствуют о том, что повышенными значениями энтропии плавления отличаются как раз те вещества, плавление которых сопровождается заметными изменениями структуры ближнего порядка и характера межатомной связи. Это означает, что изменения, происходящие в спектре колебаний атомов при фазовом переходе кристалл–расплав, вносят лишь определенную часть в величину энтропии плавления, которая даже, в сумме с позиционной составляющей, обусловленной структурным разупорядочением, в целом ряде случаев не позволяет получить полную энтропию плавления ΔS_m .

Поэтому неудивительно, что стали появляться работы, в которых предпринимались попытки рассмотрения энтропии плавления как функции ряда составляющих, характеризующих вклад в плавление различных по своей физической природе процессов. Отметим работу Кьюзэка и Эн-

дерби [8], в которой авторы предлагают считать энтропию плавления суммой позиционной, колебательной и некой избыточной составляющей, отражающей изменения в характере химической связи.

Однако поскольку Кьюзэк и Эндерби [8] сосредоточили свое внимание исключительно на металлах, то весьма резонным представляется и их заключение о том, что избыточная составляющая пренебрежимо мала в сравнении с двумя другими – позиционной и колебательной, поскольку при плавлении металлов тип связи сохраняется. В то же время для многих простых веществ (см. [5, 6]) и, в первую очередь, для элементов IVB, VB и VIB подгрупп периодической системы Д.И. Менделеева величина, избыточная в сравнении с суммой позиционной и вибрационной составляющих энтропии плавления, оказывается весьма значительной. В случае элементов IVB подгруппы – кремния и германия – общая энтропия плавления почти вдвое больше суммы позиционной и вибрационной составляющих. Столь же существенные различия можно наблюдать и для элементов VB подгруппы – сурьмы и висмута – и несколько меньшие, но все же весьма существенные для элементов VIB подгруппы – теллура и полония.

Анализ изменений комплекса электрофизических свойств именно отмеченных простых веществ [3, 6, 9], проведенный авторами, дает основание для заключений о том, что при плавлении указанных простых веществ, образованных элементами IVB, VB и VIB подгрупп, происходит разрушение соответствующих систем ковалентных связей и переход в металлическое состояние, причем этот переход сопровождается значительными изменениями концентрации свободных электронов [6, 9]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что существенный вклад в изменение энтропии при переходе из твердого состояния в жидкое дают изменения состояния электронной подсистемы.

В работах [3, 9 - 11] при анализе термоэлектрических эффектов на границе раздела между твердой и жидкой фазами было введено представление об электронной составляющей энтропии плавления. В этих работах на основе принципов неравновесной термодинамики получено выражение для электронной составляющей энтропии плавления при выражении ее через коэффициенты термо-ЭДС твердой и жидкой фаз в точке плавления рассматриваемого вещества:

$$\Delta S = \Delta n e (\alpha_s - \alpha_L), \quad (5)$$

где Δn – изменение концентрации электронов при плавлении; e – заряд электрона; α_s и α_L – коэффициенты абсолютной термо-ЭДС кристалла и расплава соответственно. Оценочные расчеты для германия и кремния показали, что электронная составляющая энтропии плавления является

весьма значительной и по своей абсолютной величине близка к разности между общей энтропией плавления и суммой позиционной и вибрационной составляющих [12 - 15]. В дальнейшем по мере проведения исследований термо-ЭДС полупроводниковых соединений в области фазового перехода кристалл-расплав производились соответствующие оценки электронной составляющей энтропии плавления, которые показали [12 - 16], что вклад изменений состояния электронной подсистемы в энтропию плавления оказывается весьма существенным.

Следует, однако, отметить, что сравнительно недавно В.И. Ивлевым [17] был поставлен под сомнение вклад изменений состояния электронной подсистемы в энтропию плавления ковалентных кристаллов. Им были получены и проанализированы данные, противоречащие представлениям о значительном вкладе электронной составляющей в энтропию плавления ковалентных кристаллов. Одновременно в работе [17] отмечалась непригодность формулы (5) для оценки электронной составляющей энтропии плавления. Однако несколько позднее было показано [18], что выводы работы [17] ошибочны вследствие допущенной ошибки в расчетах и необоснованности физических предпосылок при утверждении непригодности формулы (5).

В свете изложенного можно сделать заключение, что экспериментально измеряемая теплота плавления является сложной характеристикой, величина которой определяется, по крайней мере, тремя процессами с собственными значениями тепловых эффектов. На основании этого энтропия плавления нами представлена [3, 12] в виде суммы трех составляющих – позиционной, вибрационной и электронной:

$$\Delta S_m = \Delta S_{\text{pos}} + \Delta S_{\text{vib}} + \Delta S_{\text{el}}. \quad (6)$$

Нами рассмотрены возможные способы расчета всех перечисленных вкладов и, в частности, установлено, что электронная составляющая может быть оценена в соответствии с уравнением (6) по разности $\Delta S_m - (\Delta S_{\text{pos}} + \Delta S_{\text{vib}})$, из анализа термоэлектрических эффектов на границе твердой и жидкой фаз (формула (5)), а также при расчете конфигурационной энтропии связующих электронов до и после плавления [3, 12 - 16]. Все перечисленные способы расчета дают коррелирующие между собой величины, что позволяет считать доказанной физическую реальность значительной величины электронного вклада в энтропию плавления веществ, которые переходят из твердого состояния в жидкое по типу полупроводник-металл, т.е. кардинально изменяют структуру ближнего порядка и характер межатомного взаимодействия.

Ниже рассмотрим способ расчета электронной составляющей энтропии плавления, основанный на том, что переход полупроводник-металл, который наблюдается при плавлении важнейших

полупроводниковых веществ, приводит к необходимости при описании поведения электронов переходить от статистики Масквелла-Больцмана к статистике Ферми-Дирака [19].

Рассмотрим энтропию замкнутой равновесной системы, которая как известно [20], может быть записана в виде

$$S = R \ln \Omega, \quad (7)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Ω – плотность одночастичных состояний. Тогда приращение энтропии, обусловленное изменением энергетического спектра носителей при плавлении, может быть представлено следующим соотношением:

$$\Delta S_{\text{el}} = S_{\text{el}}^{(L)} - S_{\text{el}}^{(S)} = R \ln(\Omega_L / \Omega_S), \quad (8)$$

где Ω_L и Ω_S – плотность одночастичных состояний в жидкой и твердой фазах соответственно.

Для расплава, имеющего металлические свойства, запишем плотность состояний как для системы вырожденного электронного газа [20, 21]:

$$\Omega_{\text{el}}(\epsilon) = \frac{2\pi}{h^2} (2m)^{3/2} \epsilon_L^{1/2}, \quad (9)$$

где m – масса свободного электрона, h – постоянная Планка, ϵ_L – энергия электрона. Плотность состояний для электронного газа в кристалле в области предплавления может быть записана с учетом того, что полупроводник при этих температурах ведет себя как обладающий собственной проводимостью [21]:

$$\Omega_S(\epsilon_n, \epsilon_p) = [\Omega(\epsilon_n) \Omega(\epsilon_p)]^{1/2}, \quad (10)$$

где $\Omega(\epsilon_n)$ и $\Omega(\epsilon_p)$ – плотность одночастичных состояний для электронов и дырок соответственно.

Согласно [21] указанные величины для полупроводника определяются выражениями следующего вида:

$$\Omega(\epsilon_n) = \frac{\sqrt{2} m_n^{*3/2}}{2\pi^2 h^3} \epsilon_n^{1/2}, \quad (11)$$

$$\Omega(\epsilon_p) = \frac{\sqrt{2} m_p^{*3/2}}{2\pi^2 h^3} \epsilon_p^{1/2}, \quad (12)$$

где m_n^* и m_p^* – эффективные массы, ϵ_n и ϵ_p – кинетические энергии электронов и дырок соответственно.

В результате с учетом соотношений (8) - (12) получим выражение для изменения энтропии в электронной подсистеме при плавлении:

$$\Delta S_{\text{el}} = \frac{R}{2} \left[\ln \left(\frac{m_n^* m_p^*}{m^2} \right)^{-3/2} + \ln \frac{\epsilon_L}{(\epsilon_n \epsilon_p)^{1/2}} \right]. \quad (13)$$

С помощью соотношения (13) можно рассчитать электронный вклад в энтропию плавления при фазовом переходе. Заметим лишь, что при его ис-

пользовании необходимы данные о кинетических энергиях носителей заряда как в твердом, так и в жидком состояниях. В соответствии с [21] суммарная энергия электронов и дырок в собственном полупроводнике с шириной запрещенной зоны ΔE может быть представлена в виде

$$\varepsilon = 2 \int_0^{\infty} \varepsilon f_0(\varepsilon) \Omega(\varepsilon) d\varepsilon + 2 \int_0^{\infty} (\varepsilon' + \Delta E) f_0(\varepsilon') \Omega(\varepsilon') d\varepsilon', \quad (14)$$

где первый интеграл относится к электронам, второй – к дыркам. Заменяя $f_0(\varepsilon)$ и $f_0(\varepsilon')$ соответствующими функциями распределения, а $\Omega(\varepsilon)$ и $\Omega(\varepsilon')$ – соотношениями (11) и (12), имеем

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{2} m_n^{*3/2}}{D^2 h^3} \exp \frac{\mu}{kT} \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon + \frac{\sqrt{2} m_p^{*3/2}}{\pi^2 h^3} \times \\ \times \exp \left(-\frac{\mu}{kT} \right) \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{\varepsilon'}{kT} \right) (\varepsilon' + \Delta E) d\varepsilon'. \quad (15)$$

Используя значение химического потенциала электрона для полупроводника [19]

$$\mu = -\frac{\Delta E}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p^*}{m_n^*}, \quad (16)$$

после интегрирования получим

$$\varepsilon = \frac{[2\pi (m_n^* m_p^*)^{1/2} kT]^{3/2}}{4\pi h^3} (3kT + \Delta E) \exp \left(-\frac{\Delta E}{2kT} \right) = \\ = \frac{3}{2} kT n + \frac{n}{2} (3kT + 2\Delta E). \quad (17)$$

В случае одночастичного приближения для кинетических энергий электронов и дырок будем иметь следующие выражения:

$$\varepsilon_n = \frac{3}{2} kT, \quad (18)$$

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} (3kT + \Delta E). \quad (19)$$

Таблица 1. Электронная составляющая энтропии (ΔS_{el} , э. е.) плавления Ge, Si и соединений $A^{III}Sb$, оцененная различными методами

Вещество	I	II	III	IV
Ge	5.1	4.8	4.0	4.9
Si	3.6	5.1	4.6	3.6
AlSb	3.4	—	5.0	2.7
GaSb	4.5	3.1	4.5	4.5
InSb	5.2	2.7	3.8	5.5

Примечание. I – расчет на основе данных о скачке термо-ЭДС при плавлении по методу [3, 11, 16], II – по разности $\Delta S_m - (\Delta S_{pos} + \Delta S_{vib})$, III – по модифицированной формуле Шакраверти (см. [16, 29, 30]), IV – по формуле (13).

В жидком же состоянии в связи с металлическим состоянием расплава кинетическая энергия электронов может быть определена как энергия вырожденного электронного газа (т.е. введением функции распределения Ферми–Дирака):

$$\varepsilon_L = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}, \quad (20)$$

где n – концентрация свободных электронов.

Анализ выражения (13) позволил нам сделать вывод [22], что расчет электронного вклада в энтропию плавления требует знания не только некоторых физических констант кристалла, но и концентрации свободных носителей в расплаве. Ее можно определить путем экспериментальных исследований эффекта Холла. С этой целью нами были поставлены прецизионные экспериментальные исследования температурной зависимости коэффициента Холла германия и кремния, а также соединений $A^{III}Sb$ в твердом и жидком состояниях (см. [23–28]). Погрешность экспериментов не превышала 4%. Наблюдавшееся скачкообразное изменение коэффициента Холла в точке плавления соответствует факту металлизации связей у исследованных веществ при переходе из твердого состояния в жидкое.

Полученные результаты позволили провести расчет электронной составляющей энтропии плавления указанных выше веществ. Результаты расчетов приведены в табл. 1 (столбец IV). Здесь же приведены результаты оценок электронного вклада в соответствии с [3, 16] другими способами: расчет на основании данных по измерению термо-ЭДС в точке плавления; расчет по разности между полной энтропией плавления и суммой вибрационной и позиционной составляющих и оценка изменения конфигурационной энтропии электронов связи. Можно видеть, что в пределах разброса 10% все перечисленные способы дают сходящиеся значения электронной составляющей энтропии плавления. Следует также учесть, что в приведенном расчете не учитывалась возможность температурной зависимости эффективных масс плотности состояний.

Отметим, что представляется весьма полезным решение обратной задачи, т.е. оценка эффективных масс плотности состояний в кристалле и расплаве вблизи температуры плавления на основе данных по электронному вкладу в энтропию плавления, так как это позволит сделать некоторые выводы относительно модели для описания электронных состояний в расплавах полупроводников.

Изменение эффективной массы носителей заряда при плавлении полупроводников до настоящего времени в литературе не рассматривалось. Мы попытались оценить изменения эффективной массы электронов и их подвижности при плавлении германия и кремния, опираясь на зна-

чения электронной составляющей энтропии плавления для этих веществ. Подставляя значение ϵ_L согласно (20) в уравнение (13) и решая полученное соотношение относительно m_L^* , будем иметь

$$m_L^* = \frac{2\sqrt{2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} (\epsilon_n \epsilon_p)^{1/3}}{h (3n_L/\pi)^{1/3}} \exp(\Delta S_{el}/R). \quad (21)$$

Из уравнения (21) следует, что эффективную массу плотности состояний электронов в расплаве можно рассчитать, зная концентрацию n_L и электронную составляющую энтропии плавления ΔS_{el} . Остальные величины, входящие в уравнение (21), хорошо известны, по крайней мере, для германия и кремния. Значения n_L и ΔS_{el} можно оценить независимым путем, опираясь на экспериментальные данные, либо на очевидные модельные представления. В частности, концентрация электронов в расплавах германия и кремния может быть оценена, исходя из допущения о разрушении пространственной системы гомеопольных связей и освобождении четырех валентных электронов в расчете на каждый атом. При этом необходимо внести поправку на спин-орбитальное взаимодействие и на сохранение части электронов в связанном состоянии (см. [23 - 25]) в связи с наличием в расплавах структурных дефектов типа кластеров, объемная доля которых достаточно надежно оценивается из экспериментальных значений вязкости и плотности или скорости ультразвука (см. [31 - 34]).

Произведенные на этой основе оценки величины n_L хорошо согласуются с экспериментальными данными по определению эффекта Холла [24, 27]. При проведении расчетов в настоящей работе были использованы следующие значения концентрации электронов в жидкой фазе: для германия $n_L = 1.7 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$, для кремния $n_L = 2 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$ (по данным измерений эффекта Холла [24, 27] и модельной оценки [35] при учете спин-орбитального взаимодействия и объемной доли кластеров).

Используя значения ΔS_{el} (I, II и III в табл. 1), мы при помощи соотношения (21) произвели расчеты эффективной массы плотности состояний в расплавах германия и кремния. Отметим, что при анализе явлений переноса решающую роль играет не эффективная масса плотности состояний, а эффективная масса электронов проводимости. Однако, для металлических расплавов вследствие квадратичного закона дисперсии и сферической формы поверхности Ферми указанные две величины тождественны. Соответствующая величина

в твердом состоянии определяется из соотношения (см. [36, 37]):

$$\frac{1}{m_s^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_1^*} + \frac{1}{m_2^*} + \frac{1}{m_3^*} \right), \quad (22)$$

где m_s^* – эффективная масса электронов проводимости; m_1^* , m_2^* , m_3^* – главные значения тензора эффективной массы для анизотропного квадратичного закона дисперсии в кристалле кубической сингонии. Учитывая особенности зонной структуры германия и кремния, обуславливающие наличие продольной $m_n^*(L)$ и поперечной $m_n^*(T)$ эффективных масс электронов проводимости, можем записать

$$m_1^* = m_2^* = m_n^*(L), \quad m_3^* = m_n^*(T). \quad (23)$$

С учетом (23) уравнение (22) примет вид:

$$\frac{1}{m_s^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{m_n^*(L)} + \frac{1}{m_n^*(T)} \right). \quad (24)$$

При проведении расчетов мы использовали экспериментальное значение скачка термо-ЭДС при плавлении германия и кремния, которые были получены в работах [38, 39], значения энтропии плавления и составляющих ΔS_{vib} и ΔS_{pos} для германия и кремния согласно данным [3, 16] и, наконец, значения продольной и поперечной эффективной массы электронов, а также ширину запрещенной зоны при температуре плавления германия и кремния по данным [40, 41]. Результаты всех расчетов представлены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 позволяет сделать заключение о том, что в процессе плавления рассматриваемых веществ эффективная масса электронов проводимости значительно увеличивается, причем величина скачка достигает почти порядка.

Описанная ситуация должна предопределять соответствующее резкое уменьшение подвижности электронов. В этой связи остановимся

Таблица 2. Значения эффективной массы (kg) и подвижности электронов ($cm^2/(V \cdot s)$) для германия и кремния в твердой и жидкой фазах при температуре плавления

Вещество	$m_L^* \times 10^{31}$			$m_s^* \times 10^{31}$	$\mu_n(L)$	$\mu_n(S)$
	I	II	III			
Ge	10.6	8.1	4.0	1.1	0.5	37.5
Si	19.2	17.8	10.6	2.4	0.3	15.4

Примечание. I, II и III – результаты расчетов на основе данных по ΔS_{el} из столбцов I, II и III табл. 1 соответственно.

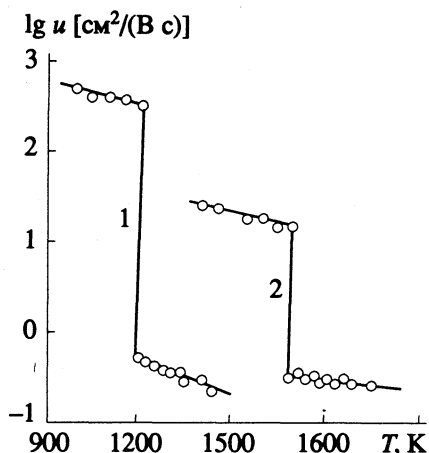


Рис. 1. Температурная зависимость подвижности электронов у германия (1) и кремния (2) в окрестности фазового перехода кристалл–расплав.

теперь на оценке изменения подвижности электронов при плавлении германия и кремния.

В расплавах германия и кремния подвижности электронов рассчитывали при помощи известного соотношения $R\sigma = u$ (u – подвижность, R – коэффициент Холла, σ – электропроводность), используя экспериментальные и расчетные значения концентрации электронов в жидкой фазе по данным [24, 27, 35]. В твердом состоянии подвижность электронов вблизи температуры плавления германия и кремния рассчитывали при помощи надежно установленных эмпирических соотношений (см. [40, 41]):

$$\text{для германия } u_n(S) = 3800(300/T)^{1.66}, \quad (25)$$

$$\text{для кремния } u_n(S) = 14500(300/T)^{2.6}. \quad (26)$$

Естественно, рассчитанные при помощи уравнений (25) и (26) значения подвижности электронов в кристаллах германия и кремния являются приближенными, поскольку получены путем экстраполяции приведенных зависимостей к соответствующим температурам плавления, однако они правильно передают порядок величин.

Это обстоятельство было проверено путем расчета электропроводности германия и кремния с использованием значений подвижности электронов [42] по формуле:

$$\sigma = en_i(u_n + u_p) \quad (27)$$

и сопоставления полученных значений σ с надежно установленными экспериментальными данными [10, 23]. В выражении (27) n_i – концентрация собственных носителей заряда в кристаллах германия и кремния, которая согласно [40, 41] определялась по следующим формулам:

$$\text{для германия } n_i^2 = 3.1 \times 10^{32} T^3 \exp(-0.785/kT), \quad (28)$$

$$\text{для кремния } n_i^2 = 1.5 \times 10^{33} T^3 \exp(-1.21/kT). \quad (29)$$

Значения подвижности дырок u_p рассчитывали с помощью соотношений, аналогичных уравнениям (25) и (26) и приведенных в работах [40, 41].

Оказалось, что рассчитанные таким путем значения проводимости расходятся с экспериментальными в пределах погрешности при измерении последних. Следовательно, температурную зависимость подвижности электронов вблизи температур плавления германия и кремния можно считать установленной достаточно надежно. На основе полученных данных для твердой и жидкой фаз мы построили температурные зависимости подвижности электронов в окрестности фазового перехода кристалл–расплав для германия и кремния. Результаты представлены на рис. 1. Нетрудно видеть, что плавление сопровождается уменьшением подвижности электронов при температурах плавления германия и кремния в твердом и жидком состоянии. Сопоставление этих величин показывает, что в результате плавления подвижность электронов в германии уменьшается в 745 раз, а в кремнии – в 50 раз. Следует отметить, что подвижности электронов в жидкой фазе для германия и кремния по порядку величин близки и различия в величине скачка при плавлении следует практически целиком отнести на счет более высокой подвижности носителей в кристаллическом германии по сравнению с кремнием.

Наблюдаемое уменьшение подвижности электронов при плавлении германия и кремния четко коррелирует с отмеченными выше изменениями эффективной массы электронов проводимости и, таким образом, объясняется существенными изменениями энергетического спектра носителей заряда в процессе фазового перехода кристалл–расплав по типу полупроводник–металл. Расчеты эффективной массы электронов и их подвижности, в основу которых были заложены данные по электронной составляющей энтропии плавления германия и кремния, и результаты успешной проверки их с выходом на наиболее надежные значения электропроводности свидетельствуют о том, что использованные величины электронной составляющей энтропии плавления представляют собой физически реальные характеристики процесса плавления ковалентных кристаллов, обусловленные глубокими изменениями состояния электронной подсистемы при фазовом переходе кристалл–расплав.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mott N.F. // Adv. Phys. (Phyl. Mag. Suppl) 1967. V. 16. No. 61. P. 49 (Мотт Н. Электроны в неупорядоченных структурах. М.: Мир, 1969. 172 с.).
2. Mott N.F., Davis E.A. Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford: Clarendon Press, 1971 (Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.).

3. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 306 с.
4. Mott N.F. // Proc. Roy. Soc. 1934. V. 75. P. 395.
5. Регель А.Р. // Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та. 1958. Т. 197. С. 187.
6. Регель А.Р. Исследования по электронной проводимости жидкостей: Дис. ... докт. хим. наук. Л., 1956.
7. Глазов В.М. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 3. С. 606.
8. Cusack N.E., Enderby J.E. / Proc. Phys. Soc. 1960. V. 75. P. 395.
9. Глазов В.М. Исследования в области физико-химического анализа полупроводников в жидкой фазе: Дис. ... докт. хим. наук. М., 1966.
10. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.И. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 244 с.
11. Крестовников А.Н., Евсеев В.А., Охотин А.С., Глазов В.М. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. № 5. С. 1051.
12. Регель А.Р., Глазов В.М., Айвазов А.А. // Физика и техника полупроводников. 1974. Т. 8. № 11. С. 2153.
13. Регель А.Р., Глазов В.М., Айвазов А.А. // Там же. 1974. Т. 8. № 3. С. 522.
14. Регель А.Р., Глазов В.М., Айвазов А.А. // Там же. 1977. Т. 11. № 9. С. 1754.
15. Айвазов А.А., Глазов В.М., Регель А.Р. Энтропия плавления металлов и полупроводников. М.: Изд-во ЦНИИЭлектроника. Сер. 6. Материалы. 1977. Вып. 4(542). 55 с.
16. Глазов В.М., Айвазов А.А. Энтропия плавления металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1980.
17. Ивлев В.И. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 2. С. 578.
18. Глазов В.М., Айвазов А.А., Кольцов В.Б. // Там же. 1991. Т. 65. № 12. С. 3405.
19. Сильбанс Л.С. Физика полупроводников. М.: Сов. радио, 1967.
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
21. Ансельм А.Н. Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978.
22. Регель А.Р., Глазов В.М., Айвазов А.А., Кольцов В.Б. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 6. С. 1353.
23. Регель А.Р., Глазов В.М. Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980. 296 с.
24. Глазов В.М., Кольцов В.Б. // Физика и техника полупроводников. 1980. Т. 14. № 11. С. 2139.
25. Глазов В.М., Айвазов А.А., Кольцов В.Б. // Там же. 1980. Т. 14. № 8. С. 1532.
26. Глазов В.М., Кольцов В.Б., Гафоров С. // Там же. 1982. Т. 16. № 11. С. 1959.
27. Глазов В.М., Кольцов В.Б., Курбатов В.А. // Там же. 1988. Т. 22. № 2. С. 330.
28. Глазов В.М., Кольцов В.Б., Курбатов В.А. // Там же. 1985. Т. 19. № 4. С. 662.
29. Shkaverty V.K. // J. Phys. Chem. Sol. 1969. V. 30. No. 2. P. 454.
30. Глазов В.М., Тимошенко В.И., Айвазов А.А. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 9. С. 2202.
31. Регель А.Р., Глазов В.М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М.: Наука, 1982. 320 с.
32. Регель А.Р., Глазов В.М. // Физика и техника полупроводников. 1983. Т. 17. № 10. С. 1729.
33. Регель А.Р., Глазов В.М. // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1984. Вып. 9(194). С. 7.
34. Регель А.Р., Глазов В.М., Ким С.Г. // Термодинамика и материаловедение полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. М.: Металлургия, 1992. С. 75 - 93.
35. Глазов В.М., Чижевская С.Н. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1. № 3. С. 307.
36. Цидильковский И.М. Электроны и дырки в полупроводниках. М.: Наука, 1972. 640 с.
37. Цидильковский И.М. Зонная структура полупроводников. М.: Наука, 1978. 328 с.
38. Глазов В.М., Айвазов А.А., Евсеев В.А. // Физика и техника полупроводников. 1969. Т. 3. № 8. С. 1124.
39. Глазов В.М., Кольцов В.Б., Курбатов В.А. // Там же. 1986. Т. 20. № 12. С. 2159.
40. Smith R.A. Semiconductors. 2nd ed. Cambridge; L.; N.Y.; Melburn: Cambridge University Press, 1978 (Смит Р. Полупроводники. М.: Мир, 1982. 560 с.).
41. Глазов В.М., Земсков В.С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука, 1967. 372 с.
42. Глазов В.М., Кольцов В.Б. // Физика и техника полупроводников. 1984. Т. 18. № 10. С. 1846.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В- И С-МОДИФИКАЦИЙ ПОЛУТОРАОКСИДА ЕВРОПИЯ

© 1993 г. И. С. Сухушина, И. А. Васильева, С. Б. Дашков

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

Поступила в редакцию 26.01.93 г.

Методом ЭДС в области 1150 - 1500 К определены парциальные по кислороду термодинамические функции В- и С-модификаций Eu_2O_3 стехиометрического состава. Определена температура кристаллографического перехода $C \rightarrow B$ и предложен вариант фазовой диаграммы в области перехода.

Данная работа продолжает исследование [1] оксидов европия и посвящена определению термодинамических свойств стехиометрических С- и В-модификаций Eu_2O_3 и температуры перехода $C_{\text{стех}} \rightarrow B_{\text{стех}}$ методом ЭДС.

В литературе имеется только одна работа [2] по определению парциальных термодинамических свойств кислорода в Eu_2O_3 , в которой методом ЭДС в электрохимической ячейке



авторы пытались определить p_{O_2} над С- и В- Eu_2O_3 в интервале 800 - 1250°C. В работе [2] приведены только графические данные и не указан состав оксида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным препаратом служил С- Eu_2O_3 особой чистоты (Eu_2O_3 - 99.94 масс. %; Nd_2O_3 - 0.001%; Sm_2O_3 - 0.005%; Gd_2O_3 - 0.005%; Fe - 0.004%; Cu - 0.004%; Ca - 0.01%; Si - 0.01%; Cl - 0.01% и Zr - 0.015%), рентгенофазовый анализ (РФА) которого, проведенный в камере Гинье на Cu-аноде с Ni-фильтром и с Ge(мет.) в виде репера, полностью совпал с данными [3]. Оксид В- Eu_2O_3 получали прокаливанием С- Eu_2O_3 в Pt-тигле на воздухе при $t > 1300^\circ\text{C}$ в течение 20 ч; РФА показал полное превращение $C \rightarrow B$ [3]. С- Eu_2O_3 прокаливался в кварцевой ампуле при 740°C в течение

65 ч в вакууме (10^{-9} атм) для получения стехиометрического С- Eu_2O_3 [4].

Согласно данным [5, 6], оксид В- Eu_2O_3 обладает очень узкой областью гомогенности и дефицит по кислороду возникает в нем лишь при $t > 1500^\circ\text{C}$. На основании этого можно заключить, что в наших условиях был получен В- Eu_2O_3 стехиометрического состава.

Для использования в эксперименте В- и С- Eu_2O_3 стехиометрического состава брикетировали в таблетки диаметром 6 мм и высотой 1 мм.

Исследовали электрохимические ячейки типа $\text{Pt} | \text{C- или В-Eu}_2\text{O}_3 | \text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO} | \text{Fe, Fe}_{0.95}\text{O} | \text{Pt}$ (А) с разделенным газовым пространством электродов. Приборы с электрохимическими ячейками откачивали при нагреве до 750°C так, чтобы вакуум в системе не падал ниже 10^{-7} атм, и сутки - при 750°C . Далее приборы отпаивали и помещали в печь.

В первом опыте в интервалах 1175 - 1340 К и 1148 - 1350 К были изучены зависимости $E(T)$ для В- и С- Eu_2O_3 соответственно. После установления температуры изучаемого интервала в случае В-фазы равновесие устанавливалось 12 ч, а в случае С-фазы - 28 ч. Опыт продолжался 7 сут.

Во втором опыте с С- Eu_2O_3 была предпринята попытка получить переход $C \rightarrow B$ в течение эксперимента. Первые пять суток снимали зависимость $E(T)$ в области устойчивости кубической фазы (до 1350 К). Повышение температуры до

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (1)

Фаза	T, K	$\bar{T}, \text{K}$	A	$-B$	C	$-D$	a	b	S_0	n	B
В- Eu_2O_3	1175 - 1340	1274	590.87	868.89	316.90	-	1.4	5.8	0.46	63	145210
С- Eu_2O_3	1148 - 1454	1282	5088.26	10804.43	7672.42	1820.94	2.5	5.0	0.71	80	405396.8

Обозначения: n - число точек, $\bar{T}$ - средняя температура, S_0 - дисперсия отдельного наблюдения, $B = \sum_n (T_n - \bar{T})^2$.

1375 К на 2 ч 15 мин не привело к переходу $C \rightarrow B$. Только двукратное повышение температуры до 1500 К на 4 ч привело к кристаллографическому переходу. Последние пять суток после перехода $C \rightarrow B$ в области устойчивости кубической фазы снимали зависимость $E(T)$ для B -фазы. Опыт продолжался в общей сложности 14 сут.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные двух опытов обрабатывались совместно МНК в виде полинома

$$E, \text{ мВ} = A + B \times 10^{-3}T + C \times 10^{-6}T^2 + D \times 10^{-9}T^3 \pm [a + b \times 10^{-6}(T - \bar{T})^2]^{1/2} \quad (1)$$

и представлены в табл. 1 и на рис. 1.

После комбинирования экспериментальных данных с зависимостью $\Delta G_{\text{O}_2}^\circ(T)$ для электрода сравнения Fe, $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ [7] было получено: для $B\text{-Eu}_2\text{O}_3$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{\text{O}_2}^\circ, \text{ кДж/моль} &= -302.42 - 204.26 \times 10^{-3}T + \\ &+ 122.30 \times 10^{-6}T^2 \pm [0.47 + 12 \times 10^{-6}(T - 1330)^2]^{1/2}, \\ \Delta \bar{H}_{\text{O}_2}^\circ, \text{ кДж/моль} &= -302.42 - 122.30 \times 10^{-6}T^2 \pm 4.6, \end{aligned}$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{O}_2}^\circ, \text{ Дж/(моль К)} =$$

$$= 204.26 - 244.60 \times 10^{-3}T \pm 3.5;$$

для $C\text{-Eu}_2\text{O}_3$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{\text{O}_2}^\circ, \text{ кДж/моль} &= -2494.25 + 4301.03 \times 10^{-3}T - \\ &- 2961.14 \times 10^{-6}T^2 + 702.79 \times 10^{-9}T^3 \pm \\ &\pm [0.47 + 12 \times 10^{-6}(T - 1330)^2]^{1/2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{\text{O}_2}^\circ, \text{ кДж/моль} &= -2494.25 + 2961.14 \times 10^{-6}T^2 - \\ &- 1405.57 \times 10^{-9}T^3 \pm 4.6, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_{\text{O}_2}^\circ, \text{ Дж/(моль К)} &= -4301.03 + 5922.28 \times \\ &\times 10^{-3}T - 2108.36 \times 10^{-6}T^2 \pm 3.5. \end{aligned}$$

Исходя из условий проведения эксперимента, подготовки образцов и данных работ [5, 6] можно сделать вывод, что парциальные термодинамические

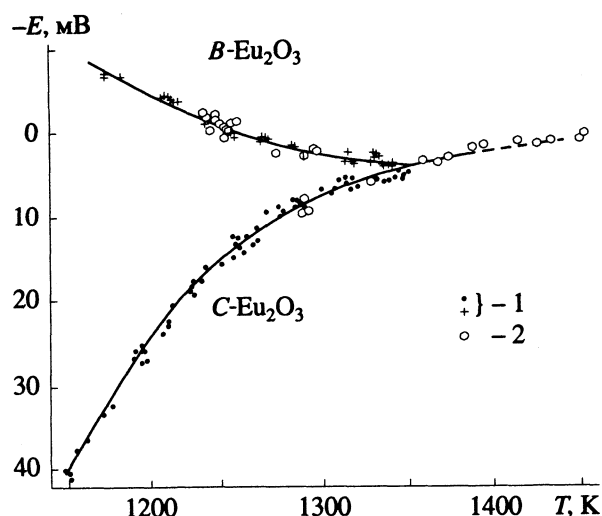


Рис. 1. Зависимости $E(T)$ для электрохимической ячейки (A), 1 и 2 — опыт I, 3 — опыт II.

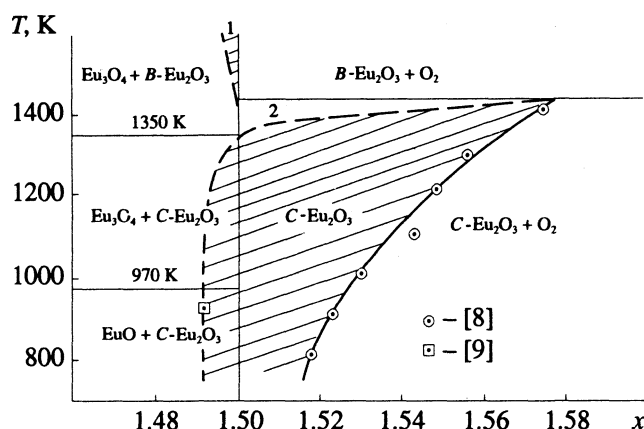


Рис. 2. Фрагмент фазовой диаграммы системы Eu-O (x в EuO_x) в области перехода $C\text{-Eu}_2\text{O}_3 \rightarrow B\text{-Eu}_2\text{O}_3$.

кие свойства кислорода в Eu_2O_3 , полученные нами, относятся к стехиометрическим C - и $B\text{-Eu}_2\text{O}_3$.

В табл. 2 представлены парциальные термодинамические функции двух модификаций Eu_2O_3 при различных температурах. Видно, что кристаллографический переход $C \rightarrow B$ происходит при 1350.6 К. Разность $\delta(B - C)$ в парциальных

Таблица 2. Парциальные термодинамические функции стехиометрических C - и B -форм Eu_2O_3 при различных температурах

$T, \text{ К}$	$-\Delta \bar{G}_{\text{O}_2}^\circ \pm 0.82 \text{ кДж/моль}$		$-\Delta \bar{H}_{\text{O}_2}^\circ \pm 4.6 \text{ кДж/моль}$		$-\Delta \bar{S}_{\text{O}_2}^\circ \pm 3.5 \text{ Дж/(моль К)}$	
	C	B	C	B	C	B
1200	382.63	371.42	657.0	478.5	230.3	89.3
1300	363.20	361.27	578.0	509.1	165.2	113.7
1350	355.41	355.28	555.8	525.3	148.4	126.0
1351	355.15	355.26				

термодинамических функциях составляет в зависимости от температуры:

$$\delta(B - C) \Delta \bar{G}_{O_2}^{\circ}, \text{ кДж/моль} = 2191.83 - 4505.29 \times \\ \times 10^{-3}T + 3083.44 \times 10^{-6}T^2 - 702.79 \times 10^{-9}T^3 \pm \\ \pm [1.9 + 48 \times 10^{-6}(T - 1330)^2]^{1/2},$$

$$\delta(B - C) \Delta \bar{H}_{O_2}^{\circ}, \text{ кДж/моль} = 2191.83 - 3083.44 \times \\ \times 10^{-6}T^2 + 1405.57 \times 10^{-9}T^3 \pm 6.5,$$

$$\delta(B - C) \Delta \bar{S}_{O_2}^{\circ}, \text{ Дж/(моль К)} = \\ = 4505.29 - 6166.88 \times 10^{-3}T + 2108.36 \times 10^{-6}T^2 \pm 4.9.$$

В области температур до 1350 К более устойчива кубическая модификация, выше 1350 К – моноклинная. Как упоминалось в экспериментальной части, необходимо было трижды поднимать температуру, чтобы произошел кристаллографический переход. Можно заключить, что переход $C \rightarrow B$ сопровождается большим гистерезисом (вплоть до 1500 К), а обратного перехода в вакууме не происходит. Вероятно, такая картина может наблюдаться только в случае, если фазовая диаграмма системы Eu–O в области перехода выглядит так, как показано на рис. 2. Фрагмент

фазовой диаграммы составлен с привлечением данных [4 - 6, 8, 9]. Видно, что в процессе перехода должно происходить изменение состава оксида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухушина И.С., Васильева И.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3218.
2. Berndt U., Tanamas R., Maier D., Keller C. // Inorg. Nucl. Chem. Letters. 1974. V. 10. No. 4. P. 315.
3. Глушкова В.Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1967. 134 с.
4. Schwab G.M., Bohla F. // Z. Naturforsch. 1968. B. A23. S. 1549.
5. McCarthy G.J., White W.B. // J. Less-Common Met. 1970. V. 22. P. 409.
6. Beadford R.G., Catalano E. // Proc. 8. Rare Earth Res. Conf. Reno-Nevada. USA, 1970. Paper H-4.
7. Васильева И.А., Сухушина И.С., Грановская Ж.В. и др. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 2169.
8. Yo C.H., Ko S.K., Won H.J., Choi J.S. // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 45. No. 8/9. P. 899.
9. Barret M.F., Barry T.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. V. 27. P. 1483.

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 11.02.92 г.

Методы линейности свободных энергий использованы при количественной оценке давления насыщенного пара ароматических соединений. Расширен набор ξ_R -констант, характеризующих вклад заместителя в изменение свободной энергии испарения ароматических веществ, затронуты вопросы взаимного влияния заместителей в ароматических структурах, показана возможность распространения метода на твердые ароматические соединения.

В [1] предложено использовать принцип линейности свободных энергий (ЛСЭ) для количественной оценки и прогнозирования давления насыщенного пара (p) ароматических соединений (АС). С этой целью нами введены ξ_R -константы, отражающие вклад заместителя (R) в изменение стандартной свободной энергии испарения ($\Delta G_{\text{исп}}^0$) АС. Они позволяют на основании структурной формулы и необходимого для расчета базового уравнения набора данных прогнозировать значения p АС различной природы:

$$\lg(p^R/p^H) = \kappa \xi_R, \quad (1)$$

где κ – постоянная, характеризующая данную серию соединений и принятая за 1 для стандартной серии [1]. Вычисляли ξ_R -константы из величин p жидких монозамещенных бензолов:

$$\xi_R = \lg p^R - \lg p^H = (\Delta G_{\text{исп}}^H - \Delta G_{\text{исп}}^R) / 2.3RT, \quad (2)$$

где индексы R и H относятся к замещенной и незамещенной структурам соответственно. Очевидно, реализация принципа ЛСЭ в отношении величин p для жидких АС является следствием более общей линейности изменений их значений $\Delta G_{\text{исп}}^0$, связанных с варьированием R . Поэтому многочисленные твердые при рассмотренной температуре (293 К) монозамещенные бензолы, для которых в соответствии с [2] выполняется уравнение:

$$\lg p = -\Delta G_{\text{исп}}^0 / 2.3RT, \quad (3)$$

должны рассматриваться как отдельная серия. Это исключает возможность определения ξ_R на основе их значений p и ограничивает набор констант. Однако выражение (2) позволяет вычислять ξ -константы непосредственно из значений $-\Delta G_{\text{исп}}^0 / 2.3RT$ для монозамещенных бензолов, независимо от их агрегатного состояния. При этом величины $-\Delta G_{\text{исп}}^0 / 2.3RT$, равные для жидких соединений $\lg p$, определялись экстрапо-

ляцией зависимостей $\lg p - 1/T$ из области $T > T_{\text{пл}}$ к 293 К так же, как в [1]. Такой прием позволяет на основании данных [3, 4] вычислить ряд новых ξ_R -констант в дополнение к приведенным в [1] (табл. 1).

Аналогичный подход, т.е. анализ зависимостей от ξ_R не $\lg p$, а $-\Delta G_{\text{исп}}^0 / 2.3RT$, плодотворен и при изучении влияния химической структуры АС, отличных от стандартной серий, на их величины p . Так, выборка дизамещенных бензолов с учетом этого может быть расширена с 65 [1] до 168 соединений, для описания $-\Delta G_{\text{исп}}^0 / 2.3RT$ которых необходимы 38 величин ξ_R . Столь представительная выборка дает возможность более обоснованного и широкого анализа взаимного влияния R в ароматическом ядре. Математическая обработка данных (рис. 1) свидетельствует об их адекватном описании на базе $\Sigma \xi_R$:

$$-\Delta G_{\text{исп}}^0 / 2.3RT = 1.62 + 0.81 \Sigma \xi_R, \quad (4)$$

$$n = 168, \quad r = 0.934, \quad s = 0.33,$$

где n – число соединений, r – коэффициент корреляции, а s – среднеквадратичное отклонение. Это, на первый взгляд, подтверждает гипотезу об аддитивности ξ_R в рамках всей рассматриваемой серии. Однако, коэффициент κ в уравнении (4), заметно отличается от единицы, постулированной для монозамещенных бензолов как стандартной серии. Указанное отличие не укладывается в доверительный интервал, составляющий для κ – 0.05 при доверительной вероятности 95%. Причиной такого отклонения могут быть наиболее вероятные при *орто*-ориентации взаимодействия близко расположенных R , повышающие летучесть соединений. Действительно, исключение из набора анализируемых соединений *орто*-

Таблица 1. Значения ξ_R для различных заместителей

R	$-\xi_R$	R	$-\xi_R$	R	$-\xi_R$	R	$-\xi_R$
$-\text{AsCl}_2$	3.04	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{OC}_4\text{H}_9$ -изо	3.14	O $\parallel$ $-\text{CH}_2\text{OCCHCHC}_6\text{H}_5$	7.20	O $\parallel$ $-\text{OPCl}_2$	3.22
$-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	6.40	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$ -изо	2.27	$-\text{CHO}-\text{CHC}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$	4.13	$-\text{OH}$	2.20
$-\text{COOH}$	3.99	$-\text{CHC}_3\text{H}_7$ CH_3	2.14	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{OC}_{10}\text{H}_{19}$	5.13	O $\parallel$ $-\text{OCCH}_3$	2.38
$-\text{CH}_2\text{Br}$	2.19	$-\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_5$ CH_3	2.23	$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	10.57	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_3$ O $\parallel$	3.71
$-\text{CH}_2\text{Cl}$	1.91	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2.10	$-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$	6.17	$-\text{OC}_6\text{H}_5$	3.11
$-\text{CH}_2\text{SiHCl}_2$	2.63	CH_3 $\parallel$ $-\text{CHCHCH}_3$	2.06	$-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	6.50	O $\parallel$ $-\text{OCC}_6\text{H}_5$	4.27
$-\text{CH}_2\text{NH}_2$	2.11	CH_3 $\parallel$ $-\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$	2.14	$-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	7.01	$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	4.02
$-\text{C}_2\text{Cl}_5$	3.98	$-\text{C}_6\text{H}_5$	3.28	$-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	7.28	O $\parallel$ $-\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	7.19
$-\text{CCl}_2\text{CN}$	2.90	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{OC}_6\text{H}_{11}$ -изо	3.32	$-\text{C}_{19}\text{H}_{39}$	7.54	$-\text{SH}$	1.52
O $\parallel$ $-\text{C}-\text{CN}$	2.59	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	4.55	$-\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	7.77	$-\text{SC}_2\text{H}_5$	2.54
$-\text{CH}_2\text{NCS}$	3.70	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{OC}_6\text{H}_5$	4.27	$-\text{C}_{21}\text{H}_{43}$	8.05	$-\text{SC}_3\text{H}_7$	2.93
O $\parallel$ $-\text{CH}_2\text{C}-\text{Cl}$	2.68	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	3.57	$-\text{C}_{22}\text{H}_{45}$	8.29	$-\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$	2.63
$-\text{CHBrCH}_2\text{Br}$	3.90	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{OC}_6\text{H}_5$	4.27	$-\text{C}_{23}\text{H}_{47}$	8.54	$-\text{SC}_6\text{H}_5$	4.01
$-\text{CH}_2\text{COOH}$	4.27	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	3.57	$-\text{C}_{24}\text{H}_{49}$	8.78	$-\text{SSC}_6\text{H}_5$	5.46
$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	2.70	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{13}$	4.32	$-\text{C}_{25}\text{H}_{51}$	8.98	$-\text{SeC}_6\text{H}_5$	4.32
$-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	2.96	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	4.55	$-\text{C}_{26}\text{H}_{53}$	9.19	$-\text{SiCl}_3$	2.20
$-\text{CHCHSOOH}$ -транс	5.30	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{OC}_6\text{H}_5$	4.27	$-\text{C}_{27}\text{H}_{55}$	9.80	$-\text{SiF}_3$	0.41
$-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$	1.77	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	3.57	$-\text{C}_{28}\text{H}_{57}$	10.01	$-\text{SiCl}_2\text{CH}_3$	2.29
$-\text{CHCHCH}_2\text{OH}$	3.38	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{OC}_6\text{H}_5$	4.27	$-\text{C}_{29}\text{H}_{59}$	10.24	$-\text{SiCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$	2.62
O $\parallel$ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}-\text{OH}$	2.94	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{13}$	4.32	$-\text{C}_{30}\text{H}_{61}$	10.41	$-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$	1.44
$-\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$	4.38	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	4.55	$-\text{C}_{31}\text{H}_{63}$	10.64	$-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$	2.62
$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Br})\text{CH}_3$	3.08	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{OC}_6\text{H}_5$	4.27	$-\text{C}_{32}\text{H}_{65}$	10.86	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$	2.31
$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	2.02	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{OC}_6\text{H}_5$	4.27	$-\text{C}_{33}\text{H}_{67}$	11.03	$-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	2.95
O $\parallel$ $-\text{CHCHC}-\text{CH}_3$	3.66	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{OC}_6\text{H}_5$	4.27	$-\text{C}_{34}\text{H}_{69}$	11.23	$-\text{SiCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$	4.46
CH_3 $\parallel$ $-\text{CHCCOOH}$	5.45	O $\parallel$ $-\text{C}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	4.90	$-\text{C}_{35}\text{H}_{71}$	11.42	$-\text{SiF}_2\text{C}_6\text{H}_5$	3.23
O $\parallel$ $-\text{CHCHC}-\text{OCH}_3$	3.47	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	3.57	$-\text{C}_{36}\text{H}_{73}$	11.58	$-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	3.41
O $\parallel$ $-\text{CHCHC}-\text{OC}_2\text{H}_5$	3.82	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$	3.71	$-\text{NC}$	1.62	$-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$	4.64
O $\parallel$ $-\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$ -изо	2.96	O $\parallel$ $-\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	4.91	$-\text{NCO}$	1.59	C_6H_5	4.67
O $\parallel$ $-\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$ -трет	2.98	O $\parallel$ $-\text{CHCHCOCH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	7.20	$-\text{NCS}$	2.62	$-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	6.87
				O $\parallel$ $-\text{NC}-\text{OC}_2\text{H}_5$	5.39	OC_2H_5	
				$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2.72		
				$-\text{NHC}_6\text{H}_5$	4.43		
				$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$	4.15		

замещенных (рис. 2) существенно повышает адекватность описания данных:

$$-\Delta G_{\text{исп}}/2.3RT = 1.91 + 0.94\Sigma\xi_R, \quad (4a)$$

$$n = 104, \quad r = 0.976, \quad s = 0.22.$$

Увеличение разброса точек при уменьшении $\Sigma\xi_R$, т.е. для малолетучих соединений, закономерно и обусловлено снижением точности расчета $-\Delta G_{\text{исп}}/2.3RT$ экстраполяцией зависимостей $\lg p - 1/T$ в область величин, далеких от экспериментальных. Характерно, что отличия коэффициентов (4a) от теоретических, вытекающих из (1) ($\lg p^H = 1.87$, $\kappa = 1$) лежат в пределах ошибки их определения. Это подтверждает соблюдение принципа независимости и аддитивности вкладов R для *мета*- и *пара*-замещенных бензолов и дает возможность количественной оценки величин $\lg p$ для них по структурной формуле (табл. 2).

Сложнее обстоит дело с *орто*-замещенными соединениями. Отклонения величин $-\Delta G_{\text{исп}}/2.3RT$ от теоретической зависимости имеют систематический характер: они завышены и максимальны для дизамещенных бензолов: 1-ОН, 2-NO₂; 1-ОН, 2-СНО; 1-ОН, 2-С(О)ОС₂H₅ и 1-ОН, 2-С(О)ОСН₃ (1.99, 1.97, 1.67 и 1.54 соответственно). Характерно, что во всех указанных случаях можно предполагать образование внутримолекулярных водородных связей, снижающих энергию межмолекулярных взаимодействий. Их влияние на летучесть АС неоднократно отмечалось в [5, 6]. Однако объяснить наблюдающиеся отклонения только внутримолекулярным водородным связыванием вряд ли возможно. Например, неаддитивность ξ_R -констант наблюдается для *орто*-замещенных толуолов (I и Br) и стиролов (ОСН₃, Br и Cl) и некоторых других соединений с R, образование водородных связей между которыми малове-

Таблица 2. Сопоставление экспериментальных [4] и расчетных (уравнение (4a)) значений $\lg p$ некоторых дизамещенных бензолов C₆H₄R¹R²

R ¹	R ²	Ориентация заместителей	$\lg p_{\text{эксп}}$	$\lg p_{\text{расч}}$
-Cl	-Br	<i>пара</i> -	-0.32	-0.27
-Cl	-NH ₂	<i>мета</i> -	-1.08	-0.96
-CH ₃	-F	<i>мета</i> -	1.20	1.27
-CH ₃	-Br	<i>мета</i> -	0.08	0.07
-CF ₃	-NH ₂	<i>мета</i> -	-0.42	-0.46
-C ₂ H ₅	-SH	<i>пара</i> -	-0.52	-0.47
-Cl	-C(O)CH ₃	<i>пара</i> -	-1.22	-1.20

роятно. Можно предположить, что способность одних R "экранировать" другие от участия в межмолекулярных взаимодействиях также играет в этом определенную роль. Следовательно, принцип аддитивности и независимости вкладов R в $\Delta G_{\text{исп}}$ не реализуется для ароматических структур, содержащих R в *орто*-положении, поэтому оценка значений p для них возможна лишь в первом приближении.

Выше уже отмечалась ориентированность данного метода прогнозирования p на жидкие ароматические соединения. Существенно, что величины p для твердых веществ в соответствии с (3) зависят не только от $\Delta G_{\text{исп}}$, но и свободной энергии плавления ($\Delta G_{\text{пл}}$), суммирующихся в $\Delta G_{\text{суб}}$. Из-за отсутствия в литературе широкого набора значений $\Delta G_{\text{суб}}$ или исходных данных для их расчета разработка новой шкалы структурных характеристик, отражающих вклад R в $\Delta G_{\text{суб}}$ представлялась некорректной. Так, материалы [3] позволили оценить величины $-\Delta G_{\text{суб}}/2.3RT$, равные для твердых АС их значениям p , лишь для 17 моно- и

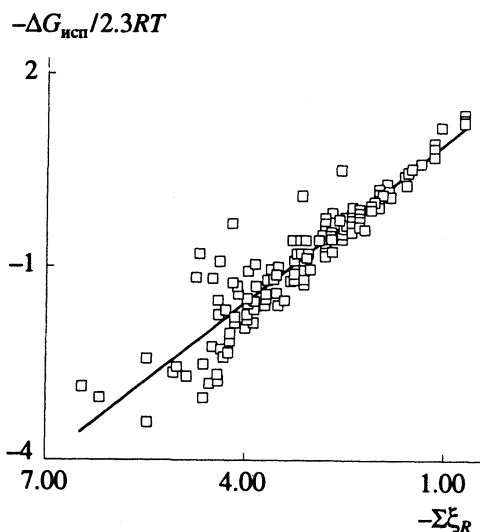


Рис. 1. Зависимость $-\Delta G_{\text{исп}}/2.3RT$ для *о*-, *м*- и *п*-дизамещенных бензолов от $\Sigma\xi_R$.

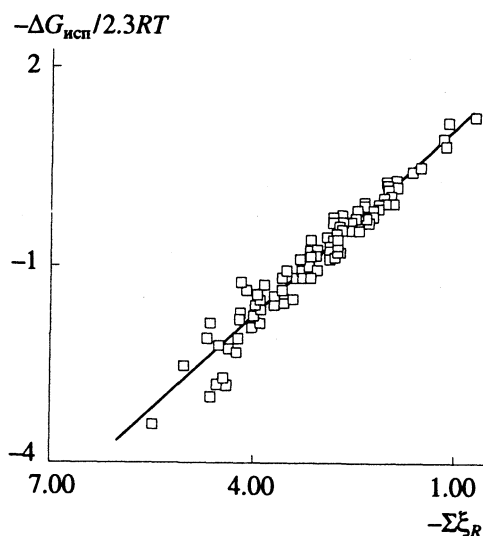


Рис. 2. Зависимость $-\Delta G_{\text{исп}}/2.3RT$ для *м*- и *п*-дизамещенных бензолов от $\Sigma\xi_R$.

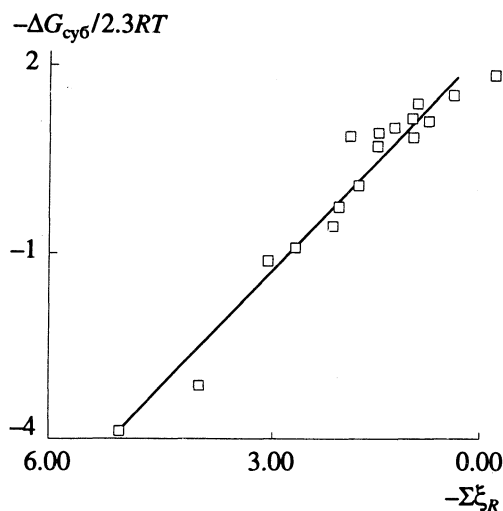


Рис. 3. Зависимость $-\Delta G_{\text{cyb}}/2.3RT$ для м- и п-дизамещенных бензолов от $\Sigma \xi_R$.

мета- или пара-дизамещенных бензолов. При этом расчет производился экстраполяцией зависимостей $\lg p - 1/T$, полученных для $T < T_{\text{пл}}$, к 293 К или на основании табулированных данных по $\Delta H_{\text{исп}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$, а также $p(T_{\text{пл}})$. В последнем случае величины $p(T_{\text{пл}})$ также определяли экстраполяцией зависимостей $\lg p - 1/T$, но уже из области $T > T_{\text{пл}}$ к $T_{\text{пл}}$.

Однако теория и практика использования принципа ЛСЭ показывает, что выход из столь затруднительного положения может быть найден при независимости (или слабой зависимости) $\Delta G_{\text{пл}}$ от характера R в АС или еще более вероятной пропорциональности связанных с варьированием R изменений $\Delta G_{\text{исп}}$ и $\Delta G_{\text{пл}}$. Это допущение аналогично условию соблюдения уравнений Гаммета и ему подобных в изоэнтропийных и изокинетических (изоравновесных) сериях [7].

Действительно, анализ имеющихся данных свидетельствует о возможности их количественного описания на базе ξ_R -констант (рис. 3):

$$-\Delta G_{\text{cyb}}/2.3RT = 2.47 + 1.26 \Sigma \xi_R, \quad (5)$$

$$n = 17, \quad r = 0.976, \quad s = 0.36$$

и, следовательно, о линейности изменений $\Delta G_{\text{исп}}$ и ΔG_{cyb} . Это, с одной стороны, позволяет использовать ξ_R -константы для прогнозирования величин p твердых АС, с другой (с учетом различия коэффициентов к уравнений (5) и (4а)) – подтверждает предположение о линейности изменений $\Delta G_{\text{исп}}$ и $\Delta G_{\text{пл}}$.

Таким образом, ξ_R -константы позволяют прогнозировать значения p для АС независимо от их агрегатного состояния, что открывает новые возможности направленного синтеза или подбора веществ с заданными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1912.
2. Герасимов Я.И., Дрезинг В.П., Еремин Е.Н. и др. // Курс физической химии. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 1. 624 с.
3. Справочник химика. М.; Л.: Госхимиздат, 1962. Т. 1. 1231 с.
4. Boublik T., Fried V., Hala E. The vapour pressure of pure substances. Amsterdam, Elsevier, 1988. 972 p.
5. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высш. шк., 1974. 448 с.
6. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. 320 с.
7. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 534 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:(546.765+546.775+546.775+546.725)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ГЕКСАКАРБОНИЛЫ ПОДГРУППЫ ХРОМА-ПЕНТАКАРБОНИЛ ЖЕЛЕЗА

© 1993 г. А. К. Баев

Белорусский технологический институт им. С.М. Кирова, Минск

Поступила в редакцию 10.11.92 г.

Получены термодинамические характеристики растворения карбониллов металлов шестой группы в пентакарбониле железа, определены теплоты и энтропии испарения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ из растворов над двойными системами различного состава. На основании полученных величин установлены закономерности растворения и сделаны выводы относительно ассоциации в растворах. Показано, что большему эндозффекту растворения соответствуют более высокое значение энтропийного фактора и более существенное положительное отклонение от идеальности.

При термодинамическом рассмотрении растворения карбониллов металлов в карбониле никеля и пентакарбониле железа установлены закономерности изменения энергетических характеристик [1 - 5]. Представляют интерес отсутствующие данные по растворимости и термодинамике растворения гексакарбониллов подгруппы хрома в пентакарбониле железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проведено статическим методом с мембранным нуль-манометром. Методика заполнения мембранной камеры карбонильными соединениями аналогична описанной ранее [1 - 5]. Содержание оксида углерода и металла в исходных соединениях соответствовало стехиометрии, однако была проведена дополнительная очистка от возможных примесей неоднократной перегонкой и кипячением $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в запаянных под вакуумом ампулах. В результате этой очистки пентакарбонил железа не имел следов примесей тетракарбонила никеля. Исследования проводились с периодическим изменением давления пара при нагревании и охлаждении системы с фиксированием равновесного состояния и с последующим повторным нагреванием и охлаждением системы. Исследования выполнялись в водяном термостате. Температура поддерживалась постоянной с точностью ± 0.1 К. Давление пара измерялось манометром марки МЧР-3 с точностью деления 13.3 Па на подъеме и спуске при строгом фиксировании температуры.

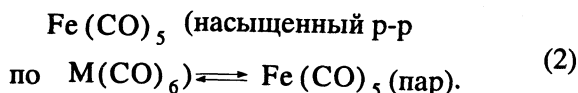
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальная зависимость давления пара от температуры описывается уравнением

$$\lg p = -A/T + B. \quad (1)$$

Один участок этой зависимости соответствует изменению давления пара с ростом температуры над раствором и твердой фазой гексакарбонила, второй – над растворами. Пересечение полулогарифмических прямых соответствует температуре полного растворения твердой фазы [3, 6]. Вычисленные термодинамические характеристики процесса парообразования в присутствии твердой фазы для различных исходных составов находятся в хорошем соответствии между собой (табл. 1).

Поскольку единственным компонентом пара в пределах чувствительности нашего эксперимента является пентакарбонил $\text{Fe}(\text{CO})_5$, то процесс его испарения описывается уравнением



Зависимость давления пара $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в присутствии твердых гексакарбониллов $\text{M}(\text{CO})_6$ от температуры описывается уравнением (1) со следующими значениями коэффициентов:

M	Cr	Mo	W
A	23.26	22.89	22.09
B	11.34	11.13	10.81

Изменения изобарного потенциала испарения для тех же систем описываются уравнениями

$$\Delta G_T^\circ = 44600 - 121.5T \text{ (287 - 343 K)}, \quad (3)$$

$$\Delta G_T^\circ = 43850 - 117.3T \text{ (283 - 336 K)}, \quad (4)$$

$$\Delta G_T^\circ = 42300 - 111.4T \text{ (288 - 337 K)}, \quad (5)$$

Таблица 1. Термодинамические характеристики процесса парообразования и растворения $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ в $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (T_p – температура растворения)

c , мол. %	T , К	ΔH_T° , кДж/моль	ΔS_T° , Дж/(моль К)	T_p , К
$\text{Cr}(\text{CO})_6$				
2.43	275 - 298.2	43.80 ± 1.25	118.5 ± 4.2	298.2
	298.2 - 321	41.40 ± 1.25	111.4 ± 4.2	
3.38	286 - 302.8	46.50 ± 1.25	130.3 ± 4.2	302.8
	302.8 - 356	41.30 ± 1.25	113.1 ± 4.2	
5.60	289.5 - 307.4	44.20 ± 1.25	126.0 ± 4.2	310.5
8.05	292 - 310.5	47.50 ± 1.25	132.1 ± 4.2	
	310.5 - 339	41.50 ± 1.25	112.2 ± 4.2	
	284 - 314.6	43.80 ± 1.05	119.0 ± 4.2	
10.61	314.6 - 339	44.10 ± 1.05	120.8 ± 4.2	314.6
13.87	291 - 319.8	45.50 ± 1.05	111.9 ± 4.2	319.3
	319.8 - 359	42.80 ± 1.05	171.9 ± 4.2	
Среднее	275 - 320	44.60 ± 1.25	121.5 ± 4.2	
$\text{Mo}(\text{CO})_6$				
4.16	279 - 302.8	44.40 ± 1.25	118.3 ± 4.2	302.8
	302.8 - 322	42.40 ± 1.25	109.8 ± 4.2	
	285 - 312.2	42.90 ± 1.25	111.3 ± 4.2	
7.91	312.2 - 334	41.10 ± 1.25	106.5 ± 4.2	312.2
10.00	275 - 316.9	43.10 ± 1.05	116.8 ± 4.2	316.9
	316.9 - 340	42.30 ± 1.05	110.0 ± 4.2	
14.23	293 - 324.3	44.80 ± 1.05	120.4 ± 4.2	324.3
	324.3 - 348	41.80 ± 1.05	108.3 ± 4.2	
Среднее	279 - 324	43.85 ± 1.25	117.3 ± 4.2	
$\text{W}(\text{CO})_6$				
3.50	274 - 294.4	43.00 ± 1.25	111.3 ± 4.2	294.4
	294.4 - 322	40.70 ± 1.25	100.5 ± 4.2	
6.12	283 - 310.4	42.80 ± 1.25	110.0 ± 4.2	310.4
	310.4 - 328	39.60 ± 1.25	99.8 ± 4.2	
8.71	293 - 319.5	41.50 ± 1.05	108.3 ± 4.2	319.5
	319.5 - 330.5	38.80 ± 1.05	96.7 ± 4.2	
11.02	295 - 325.2	42.40 ± 1.05	115.3 ± 4.2	325.2
	325.2 - 346	40.10 ± 1.05	102.2 ± 4.2	
13.27	293 - 330.5	41.80 ± 1.05	111.9 ± 4.2	330.5
	330.5 - 353	38.20 ± 1.05	99.5 ± 4.2	
Среднее	274 - 330.5	42.30 ± 1.25	111.4 ± 4.2	

а изменение изобарного потенциала при испарении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – уравнением

$$\Delta G_T^\circ = 39090 - 104.0 T.$$

Термодинамические характеристики процессов растворения карбониллов хрома, молибдена и вольфрама в пентакарбониле железа вычислены по уравнениям (3) - (5) и приведены в табл. 2.

Обращает внимание факт снижения эндозфекта растворения гексакарбониллов в $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в ряду $\text{Cr}(\text{CO})_6 > \text{Mo}(\text{CO})_6 > \text{W}(\text{CO})_6$, что свидетельствует о меньшей экзотермичности взаимодействия в системе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – $\text{Cr}(\text{CO})_6$ по сравнению с системами $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и особенно $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – $\text{W}(\text{CO})_6$. Снижение теплоты растворения

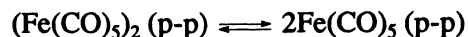
в указанном ряду обусловлено повышением склонности к межмолекулярному взаимодействию. Из табл. 2 следует, что экзотермичность растворения у гексакарбониллов растет по мере увеличения энергии диссоциации связи $M-CO$, межатомного расстояния $M-C$ в молекуле $M(CO)_6$ и теплоты диссоциации димера $M_2(CO)_{12}$. Следовательно, чем меньше экранирован центральный атом лигандами CO , тем выше энергия диссоциации димера и энергия отрыва молекулы $M(CO)_6$ от кристалла, а также энергия ассоциации этих молекул с молекулами растворителя, которая ответственна за величину теплоты растворения.

Экспериментальный факт снижения теплот растворения в ряду $Cr(CO)_6-Mo(CO)_6-W(CO)_6$ является следствием того, что энергия перекрестного взаимодействия $Fe(CO)_5$ с $M(CO)_6$ превышает энергию диссоциации димера $M_2(CO)_{12}$ (табл. 2). Таким образом, энергия диссоциации димерной гетеромолекулы $Fe(CO)_5 \cdot M(CO)_6$ значительно выше, чем $Fe_2(CO)_{10}$ и $M_2(CO)_{12}$, и раствор $Fe(CO)_5$ с $W(CO)_6$ имеет более прочные ассоциаты. Как следствие этого для системы $Fe(CO)_5-W(CO)_6$ характерна пониженная величина энергии растворения.

Учитывая слабое взаимодействие между карбонилами металлов в рассматриваемых системах, по полученным значениям растворимости (табл. 1) экстраполяцией на температуры плавления гексакарбониллов мы построили диаграммы растворимости в $Fe(CO)_5$ (рис. 1).

Для оценки характера изменения свойств в системах карбониллов металлов на рис. 2 представлены изотермы давления пара в зависимости от состава раствора. Из рисунков следует, что в исследуемых системах имеет место положительное отклонение от идеальности, увеличивающееся от системы с $W(CO)_6$ к системе с $Cr(CO)_6$. Образование в растворе более прочных смешанных ассоциатов изменяет структуру исходного состояния жидкого пентакарбонила железа. Степень взаи-

модействия и изменения структуры раствора должны находиться в прямой зависимости от величины термодинамических характеристик. Учитывая установленные характеристики (ΔH_T° и ΔS_T°) растворения, следует отметить, что наибольшему положительному отклонению от идеальности соответствует повышенная эндотермичность растворения. Такой характер зависимости в случае образования ассоциированных гетеромолекул в растворе приведет к смещению равновесия



в сторону образования большей доли мономерных молекул пентакарбонила железа. Так как летучесть мономерных молекул пентакарбонила железа в ~ 2 раза выше летучести его димерных форм, то на диаграмме давление пара-состав системы неизбежно появится положительное отклонение от идеальности. Положительное отклонение от идеальности, доля этого отклонения и соответствующая ему область составов должны

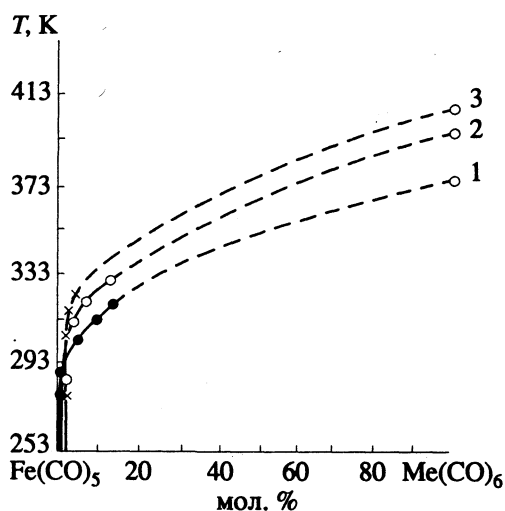


Рис. 1. Диаграмма растворимости гексакарбониллов хрома (1), молибдена (2) и вольфрама (3) в пентакарбониле железа.

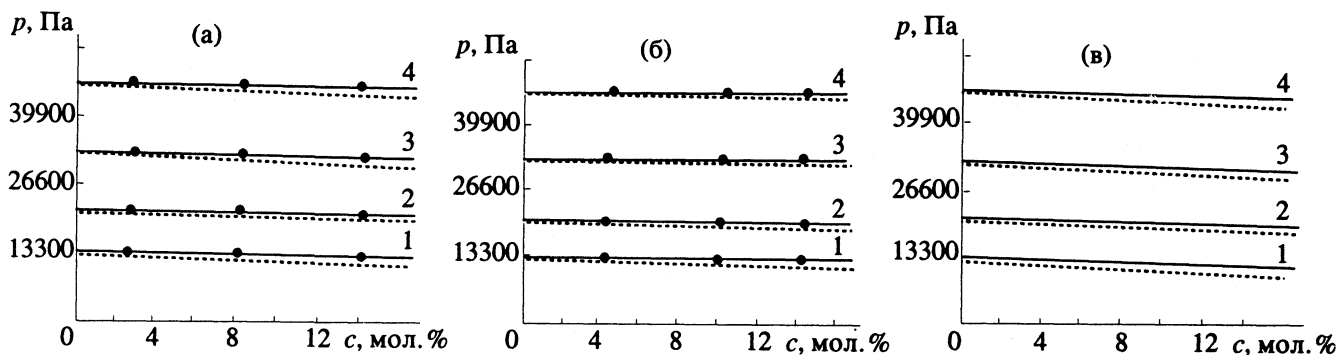


Рис. 2. Изотермы давления пара в системах $Fe(CO)_5-M(CO)_6$ при 323 (1), 333 (2), 343 (3) и 353 K (4); M: а - Cr, б - Mo, в - W; с - концентрация $M(CO)_6$.

Таблица 2. Термодинамические характеристики растворения $M(\text{CO})_6$ в $\text{Fe}(\text{CO})_5$

M	ΔH°_f , кДж/моль	ΔS°_f , Дж/(моль К)	ΔH	E_d
Cr	5.5	17.5	6.2	28.0
Mo	4.7	18.3	7.1	36.7
W	3.2	7.4	8.1	42.2

Обозначения: ΔH – теплота диссоциации димера $M_2(\text{CO})_{12}$, E_d – энергия разрыва связи $M-\text{CO}$, кДж/моль.

зависеть от соотношения теплот испарения мономерных форм компонентов, а также от прочности и летучести смешанных форм димерных молекул (ассоциатов). Для рассматриваемых систем характерно соответствие более высокого значения энтропии растворения повышенному положительному отклонению от идеальности. Таким образом, повышенному эндотермическому эф-

фекту растворения $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в $\text{Fe}(\text{CO})_5$ соответствует более высокое значение энтропии этого процесса и повышенное положительное отклонение от идеальности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баев А.К. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1969. № 4. С. 131.
2. Баев А.К. // Общая и прикладная химия. 1972. № 4. С. 9.
3. Баев А.К., Федулова Л.Г. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1973. № 6. С. 93.
4. Баев А.К. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 11. С. 2708.
5. Федулова Л.Г., Баев А.К. // Там же. 1979. Т. 53. № 7. С. 1662.
6. Баев А.К. Химия газогетерогенных систем элементоорганических соединений. Минск: Вышэйшая шк., 1986.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 668.819.5

ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА ЗАКРЕПЛЕННОГО НА γ - Al_2O_3 ТЕТРАСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 1993 г. О. Д. Филичева*, Я. А. Белихмаер*, А. А. Давыдов**, В. Н. Белоусова*

*Томский политехнический университет

**Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт катализа, Новосибирск

Поступила в редакцию 21.01.92 г.

Методами термопрограммированного разложения, ИК-спектроскопии и неводного потенциометрического титрования изучен нанесенный на Al_2O_3 тетрасульфофталоцианиновый катализатор процесса восстановления NO. Установлены изменение характера термодеструкции комплекса и снижение поверхностной кислотности Al_2O_3 при гетерогенизации. Показаны изменения в ИК-спектрах тетрасульфофталоцианина кобальта при взаимодействии его с носителем.

Промышленное использование гетерогенизированных фталоцианинов – перспективных катализаторов многих окислительно-восстановительных процессов сдерживается отсутствием четких представлений о механизме формирования активной поверхности в процессе гетерогенизации, ограниченностью информации об оптимальных поверхностных концентрациях активного компонента, необходимых для проведения реакции с наиболее эффективными параметрами, слабой изученностью взаимодействия “носитель–металлокомплекс”.

В последние годы интерес к этой проблеме значительно возрос. Кроме традиционных публикаций, касающихся синтеза и свойств фталоцианинов в растворах [1], появились работы, посвященные исследованию особенностей иммобилизации фталоцианинов в цеолитной матрице [2], получению каталитически активных металлофталоцианинов, нанесенных на углеродистые соединения, оксиды алюминия, кремния, титана и другие носители [3 - 10]. Анализ имеющихся литературных данных показывает, что взаимодействие оксидного носителя с металлокомплексом зависит от природы оксида и растворителя, структуры и концентрации комплекса со стороны соседних иммобилизованных молекул. Это обуславливает необходимость детального исследования каждого нового катализатора и реакций, протекающих с его участием.

В настоящей работе представлены результаты по изучению состояния тетрасульфофталоцианинового комплекса кобальта (ТСФцСо), закрепленного на Al_2O_3 , катализирующего восстановление NO [11]. Неоднородность поверхности закрепленных металлокомплексов затрудняет их полную характеристику каким-либо аналитическим или спектральным методом, поэтому для получения наибольшего объема информации о

состоянии ТСФцСо/ Al_2O_3 использована совокупность методов: термодесорбции, ИК-спектроскопии и анализа кислотности поверхности носителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТСФцСо синтезировали по методике, описанной в [11]. В качестве носителя использовали γ - Al_2O_3 с $s_{\text{уд}} = 200 \text{ м}^2/\text{г}$. Гетерогенизацию комплекса проводили адсорбцией из водных растворов ТСФцСо заданной концентрации при комнатной температуре и механическом перемешивании. Термодеструкцию образцов кристаллического и закрепленного комплексов исследовали на термодесорбционной установке в условиях программирования температуры. Скорость нагрева составляла 10 К/мин, скорость газа-носителя (He) – 30 мл/мин.

Кислотность поверхности катализаторов изучали методом неводного потенциометрического титрования [12]. Образцы оттитровывали этилатом калия в среде ДМФА, по результатам определяли концентрацию и силу бренстедовских кислотных центров.

ИК-спектры нанесенных на Al_2O_3 либо предварительно спрессованных в таблетки с KBr образцов регистрировали на спектрофотометре UR-20 в области $500 - 3300 \text{ см}^{-1}$. Образец помещали в специальную кювету [13], позволяющую проводить вакуумную и термическую обработку образца без контакта с воздухом. Спектральная ширина щели при 1000 см^{-1} составляла 8 см^{-1} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены кривые термодеструкции, зарегистрированные в режиме линейного нагрева в атмосфере гелия образцов исходных ТСФцСо, Al_2O_3 и катализатора на их основе. Разложение

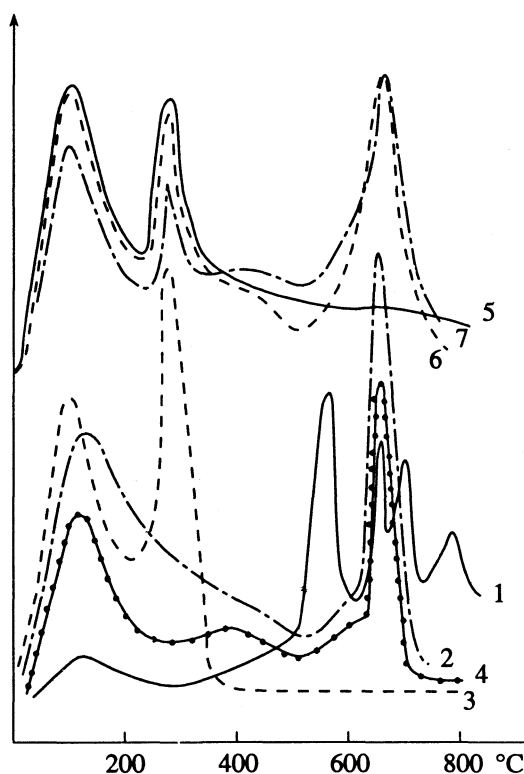


Рис. 1. Спектры ТПР: 1 – неадсорбированного комплекса, 2 – 5% ТСФцСо/Аl₂О₃, 3 – Аl₂О₃, 4 – 5% ТСФцСо/Аl₂О₃, прокаленного 1 ч при 250°С, 5 – Аl₂О₃, обработанного КОН, 6 – 5% ТСФцСо/Аl₂О₃ (обработанный КОН), 7 – 5% ТСФцСо/Аl₂О₃ (обработанный КОН), прокаленного 1 ч при 250°С.

ТСФцСо протекает с существенными различиями для неадсорбированного (кривая 1) и нанесенного на Аl₂О₃ (кривая 2) комплекса: температура начала десульфирования и разрушения макроцикла смещается в сторону более высоких значений на ~100 К, изменяется характер происходящих при этом процессов. По-видимому, упрочне-

ние комплекса связано с влиянием носителя, что подтверждается и изменением вида спектра термопрограммированного разложения (ТПР) исходного Аl₂О₃ (кривая 3): после нанесения ТСФцСо пики в области 50 - 350°С, связанные, как показали дополнительные исследования, с выделением слабо и прочно связанной воды, сливаются и сглаживаются. Прокаленный при 250°С в течение 1 ч катализатор сохраняет практически те же температурные области максимального газовыделения при разложении.

В работе [14] показано, что в замещенных ФцМ при 50 - 200°С происходит отщепление кристаллизационной воды, а дальнейшее нагревание приводит к окислительной деструкции комплексов, конечными продуктами которой являются оксиды соответствующего металла. Различия наших и полученных в [14] экспериментальных данных связаны, очевидно, с отсутствием в нашем случае такого сильного окислителя, как кислород, который значительно изменяет картину процесса. Это подтвердило проведенное дериватографическое исследование нанесенного и кристаллического ТСФцСо.

Степень разложения при нагревании ТСФцСо, нанесенного на Аl₂О₃, зависит от кислотности поверхности носителя, что следует из приведенных на рис. 1 данных по закреплению комплекса на подвергнутом щелочной обработке Аl₂О₃. Из сравнения кривых 3 и 5 видно, что КОН несколько сглаживает поверхностную неоднородность носителя. Характер программированного термораспада комплекса, нанесенного на обработанный щелочью Аl₂О₃, изменяется (кривая 6). Прокаливание образцов при 250°С приводит к дегидратированию и дегидроксилированию поверхности Аl₂О₃, что выражается в уменьшении ТПР-пигов.

Вывод о кислотно-основном характере взаимодействия ТСФцСо с Аl₂О₃ можно сделать из данных неводного потенциометрического титрования. В табл. 1 приведены результаты изучения кислотности поверхности исходного и обработанного КОН носителя и катализаторов, полученных адсорбцией ТСФцСо. Как известно, на поверхности Аl₂О₃ существуют бренстедовские и льюисовские кислотные центры (БКЦ и ЛКЦ). Потенциальными ЛКЦ являются координационно-ненасыщенные атомы Аl. В качестве БКЦ могут выступать протоны, поверхностные ОН-группы, координированная вода. Из данных табл. 1 видно, что кислотность поверхности Аl₂О₃ значительно уменьшается при нанесении ТСФцСо. К снижению концентрации БКЦ приводит также обработка носителя КОН и прокаливание. Если на поверхности исходного носителя присутствует пять типов кислотных центров, соответствующих пяти скачкам потенциала на кривых титрования, то под воздействием КОН их число снижается до четырех, при адсорбции комплекса – до трех, а на поверхности прокаленного катализатора обнару-

Таблица 1. Влияние условий обработки носителя и общей концентрации кислотных центров (*c*, мг-экв/г) нанесенного комплекса на количество типов кислотных центров (*n*) поверхности

Образец	<i>c</i>	<i>n</i>
Аl ₂ О ₃	0.340	5
Аl ₂ О ₃ обработан КОН	0.195	4
Аl ₂ О ₃ обработан КОН и прокален при 600°С	0.164	4
5% ТСФцСо/Аl ₂ О ₃	0.135	3
5% ТСФцСо/Аl ₂ О ₃ (обработан КОН)	0.279	3
5% ТСФцСо/Аl ₂ О ₃ прокален 1 ч при 250°С	0.095	2
5% ТСФцСо/Аl ₂ О ₃ (обработан КОН) прокален при 250°С	0.203	2

жены только два типа БКЦ. При этом исчезают наиболее слабые кислотные центры.

Обращает на себя внимание тот факт, что для катализатора, полученного на обработанном КОН и обладающем пониженной по сравнению с Al_2O_3 кислотностью носителя, кислотность оказалась более высокой, чем у нанесенного на исходный Al_2O_3 . Эти данные коррелируют с термодесорбционными (рис. 1), если предположить кислотно-основной характер активных центров Al_2O_3 (связанных, например, с водой или гидроксил-ионами), соответствующих на ТПР-спектре максимуму в области 230 - 350°C. Кислотно-основное взаимодействие ТСФцСо с Al_2O_3 проявляется уже на стадии приготовления катализатора. При адсорбции ТСФцСо из водного раствора с концентрацией 1 г/л поверхностью Al_2O_3 при комнатной температуре в течение первых 20 мин наблюдалось изменение рН среды от 6.6 до 6.9, через 1.5 ч значение рН становилось равным 7 и больше не изменялось.

Полученные данные находятся в соответствии с результатами работы [15], в которой предлагается электронная "окислительно-восстановительная" модель гетерогенизации ФцСо на Al_2O_3 с передачей электрона от Co^{2+} на вакантную орбиталь атома Al, являющегося ЛКЦ. Кислотно-основное взаимодействие порфириновых и фталоцианиновых молекул с различными носителями (цеолит, силикагель, оксид титана) показано в работах [2 - 5].

Вид ИК-спектров фталоцианинов во многом определяется симметрией их молекул. Если предположить, что атом Со в молекуле ФцСо связан одинаковым образом со всеми четырьмя окружающими его атомами N, молекуле в изолированном состоянии может быть приписана симметрия квадрата D_{4h} . При закреплении комплекса симметрия уменьшается как за счет межмолекулярных взаимодействий через систему сопряженных связей (склонность фталоцианинов к таким взаимодействиям хорошо известна [1]), так и за счет донорно-акцепторных связей между комплексом и носителем. Перечисленные факторы, а также сложность электронного строения гетерополициклической молекулы фталоцианина, влияние заместителей (в нашем случае это сульфогруппы) приводят к тому, что большая часть колебаний в молекуле лишена характеристичности, чем объясняется трудность идентификации их в ИК-спектрах.

На рис. 2 приведены полученные ИК-спектры нанесенного на Al_2O_3 и приготовленного прессованием с KBr фталоцианинового комплекса. Их сравнение показывает, что при закреплении комплекса исчезает поглощение в области 1100 - 1180 cm^{-1} , соответствующее колебаниям SO_2 -групп, появляются явно выраженные полосы 1330, 1610, 2280 cm^{-1} , а присущие ТСФцСо с KBr максимумы поглощения, за исключением 1480 cm^{-1} , исчеза-

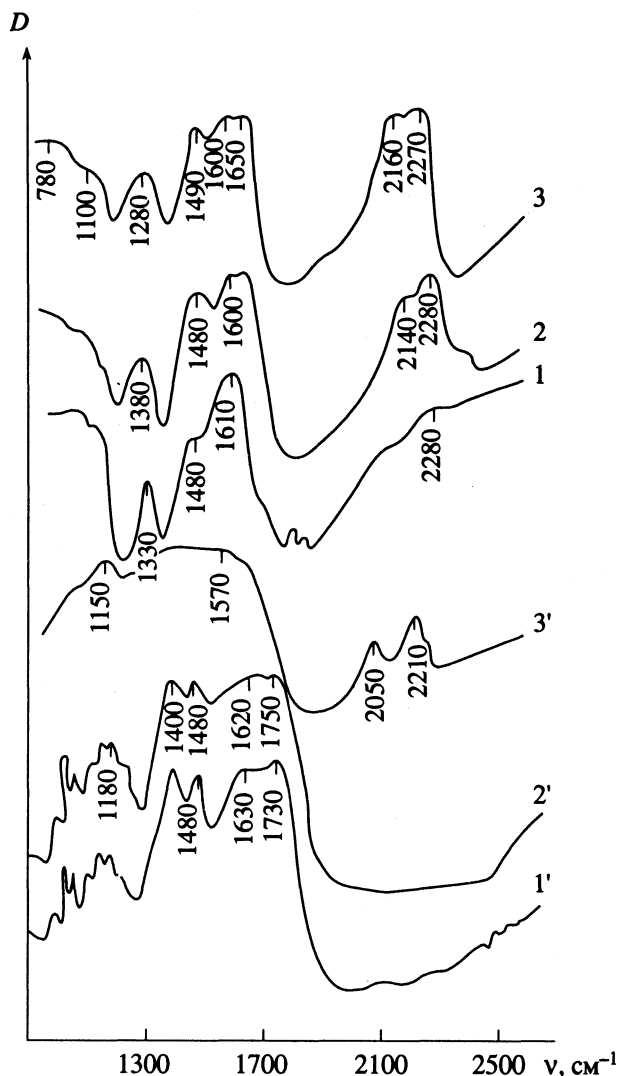


Рис. 2. ИК-спектры ТСФцСо/ Al_2O_3 (1 - 3) и ТСФцСо в таблетке с KBr (1' - 3') при 200 (1, 1'), 300 (2, 2') и 400°C (3, 3').

ют. Сильное поглощение в области выше 2000 cm^{-1} обусловлено, по-видимому, гидратным покровом Al_2O_3 , так как при термообработке характер поглощения меняется (спектры 2, 3). Термообработка, особенно при 400°C (температура, близкой к температуре начала разложения ТСФцСо), приводит к значительным изменениям в спектрах как нанесенного, так и неадсорбированного комплекса: полосы поглощения изменяют свою интенсивность, появляются новые полосы. Как видно из сравнения спектров 3 и 3', закрепленный комплекс более устойчив к перегреву, что подтверждает вывод, сделанный на основании данных ТПР (рис. 1).

Полученные данные позволяют считать, что при гетерогенизации фталоцианинового комплекса наблюдается сильное взаимодействие "комплекс-носитель", в котором принимают участие кислотно-основные центры. При этом

происходит десульфирование тетрасульффта-лоцианина, способствующее более прочному закреплению комплекса на поверхности Al_2O_3 , что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Дальнейшее изучение природы и особенностей формирования активных центров фталоцианиновых катализаторов позволит выяснить механизм их действия и разработать новые эффективные каталитические системы для очистки газовых выбросов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.: Наука, 1982. 168 с.
2. Романовский Б.В., Захаров А.Н. // Катализ. Фундаментальные и прикладные исследования. М.: Наука, 1987. С. 125.
3. Mochida I., Jasutake A., Fujitsu H., Takeshita K. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. No. 17. P. 3468.
4. Mochida I., Miyashi T., Goshi H. et al. Appl. Catal. 1983. V. 7. No. 2. P. 199.
5. Борисенкова С.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. № 5. С. 427.
6. Празова И.В., Мамлеева Н.А., Борисенкова С.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1878.
7. Fukuoka A., Kimura T., Raol L.-F., Ichikawa M. // Catal. Today. 1986. V. 6. No. 1/2. P. 55.
8. Chai X.D., Tian K., Chen H.J. et al. // Thin Solid Films. 1989. V. 178. P. 221.
9. Kimura T., Fukuoka A., Ichikawa M. // Catal. Lett. 1990. V. 4. No. 4 - 6. P. 279.
10. Fukuoka A., Kimura T., Fujimoto T. // KEK Progr. Rept. 1989. No. 3. P. 21.
11. Величко А.В., Медведев Д.М., Беляев О.В., Ивасенко В.Л. // Тез. докл. 16 Всесоюз. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Красноярск, 1987. С. 563.
12. Белоусова В.Н., Ларичева В.С. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по электрохимическим методам анализа. Томск, 1981. С. 132.
13. Шекочихин Ю.М., Давыдов А.А. // М., 1983. – Деп. в ВИНТИ № 5014 - 83.
14. Achar B.N. et al. // Indian J. Chem. A., 1988. V. 27. P. 411.

ФОРМИРОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ
ЖЕЛЕЗА В ФЕРРИСИЛИКАТАХ

II. ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПАРОВОЙ ОБРАБОТКИ

© 1993 г. М. В. Вишнецкая, О. А. Пономарева, А. Ю. Логинов, Б. В. Романовский

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

Поступила в редакцию 26.01.93 г.

Исследованы каталитические свойства феррисиликатов в реакции алкилирования стирола метанолом, одним из продуктов которой является вода, с одновременным контролем за состоянием железа методом ЭПР. Показано, что у образца, прошедшего каталитический цикл, полностью отсутствуют все сигналы железа, кроме ферромагнитного с $g = 2.0$ и $\Delta H = 62$ Гс; катализатор при этом показывает стабильную активность и селективность.

Каталитические свойства элементосиликатных цеолитов (алюмо- и феррисиликатов) обычно приписывают наличию в их составе структурных гидроксильных групп, обладающих кислотными свойствами и связанных с каркасными атомами алюминия или железа, либо апротонных центров [1, 2]. С другой стороны, в целом ряде работ было обнаружено, что при термопаровой обработке феррисиликатов происходит переход каркасных атомов железа во вне решеточное состояние с образованием оксидных ферромагнитных кластеров [3 - 6], регистрируемых методом ЭПР. Аналогичный переход имеет место и для атомов алюминия в алюмосиликатных цеолитах [7]. С этой точки зрения несомненный интерес представляют исследования каталитических свойств феррисиликатов в реакциях, одним из продуктов которых является вода, т.е. в условиях высокотемпературного контакта с парами воды, с одновременным контролем за состоянием железа методом ЭПР.

В настоящей работе в качестве такой реакции было изучено алкилирование стирола метанолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали декатионированный железосиликат, синтезированный в ИК СО РАН, состава $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 140$, содержание алюминия не превышало 0.01%, степень кристалличности составляла 97%. Реакцию алкилирования стирола метанолом осуществляли в проточном реакторе при 743 К, мольном соотношении реагентов метанол : стирол = 2 : 1, массовой скорости подачи сырья – 1 ч⁻¹. Исходную смесь реагентов разбавляли азотом в мольном соотношении стирол : азот = 1 : 12. Жидкие продукты реакции анализировали на кварцевой капиллярной колонке

длиной 25 м, диаметром 0.18 мм с фазой Карбовакс-20М в режиме программированной температуры. Анализ водной фракции проводили на набивной колонке с Порапаком-Q длиной 1 м при 398 К. Перед опытом все образцы проходили стандартную термическую обработку в токе сухого воздуха при 823 К в течение 6 ч.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре JEOL-3WS-Q в X-диапазоне при 293 и 77 К. Условия термовакуумной обработки образцов и регистрации спектров ЭПР приведены в [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В спектрах ЭПР исходного и вакуумированного при 873 К декатионированных образцов наблюдались те же три типа центров, что в Na-форме феррисиликата [6]: сигнал I с $g = 4.3$ и сигнал II с $g = 2.0$ и $\Delta H \approx 500$ Гс, относящиеся к изолированным и взаимодействующим ионам железа (III); сигнал III с $g = 2.3$ и $\Delta H \approx 1500$ Гс, относящийся к ферромагнитным упорядоченным ионам железа [4 - 6, 8]. Однако в отличие от катионной формы железосиликата, на исследованном декатионированном образце ферромагнитный сигнал III обнаруживался уже после прокаливании на воздухе при 773 К. При термопаровой обработке переход железа из состояния I и II в состояние III усиливался.

Кроме того, при повторной обработке водяным паром при 773 К наблюдались некоторое падение интенсивности сигнала III и появление другого симметричного сигнала IV с $g \approx 2.00$ и $\Delta H \approx 400$ Гс. Регистрация спектров при 77 и 290 К выявила следующие особенности этого сигнала. Вместе с ростом интенсивности сигнала при 77 К наблюдалось некоторое сужение его с 400 до 200 Гс, а при 290 К – с 200 до 62 Гс. Увеличение времени и температуры парообработки приводило к такому росту интенсивности сигнала, что

расчет эффективной концентрации железа давал величину на два порядка большую, чем реальное содержание железа в образце. Эти данные, а также зависимость ширины сигнала от температуры регистрации спектров свидетельствуют о том, что сигнал IV как и сигнал III обусловлен ферромагнитными упорядоченными ионами железа [4 - 6].

Необходимо отметить, что падение интенсивности сигналов I и II, появление сигнала III и его последующий переход в сигнал IV были необратимыми и протекали до полного перехода всех состояний железа в форму, соответствующую сигналу IV. Восстановительная среда способствует ускорению образования сигнала IV. Контакт с водородсодержащими субстратами при 770 K также приводит к появлению сигнала IV (после последующего окисления воздухом при 820 K). При этом наблюдается следующий ряд по эффективности воздействия восстановительной среды:



Состояние IV является химически более стабильным, чем все остальные формы железа. Действительно, если ферромагнитную форму железа (сигнал III) удастся удалить из катализатора при действии 1 M азотной кислоты, то железо, дающее сигнал IV, не поддается такой экстракции. В то же время вакуумирование образца при 820 K в течение 2 ч приводит к уменьшению интенсивности сигнала IV на 30% по сравнению с интенсивностью, полученной при температуре откачки 470 K. Восстановить интенсивность этого сигнала удастся только после многочасового (4 - 6 ч) прогревания в токе сухого воздуха при 820 K. Возможно, что падение интенсивности сигнала IV при высокотемпературном вакуумировании связано с выделением кислорода из ферромагнитной фазы, так как при этом наблюдается выделение невымораживающегося при 77 K газа. Обработка водородом при 820 K приводит к обратимому исчезновению сигнала IV: последующее окисление воздухом при 820 K полностью восстанавливает интенсивность и параметры сигнала IV.

В реакции алкилирования стирола метанолом образец, предварительно прокаленный в токе сухого воздуха, т.е. еще не имеющий той формы железа, которая дает сигнал IV, проявляет высокую активность. Регенерация в токе сухого воздуха при 820 K не изменяет активности и селективности катализатора. Однако данные ЭПР показывают, что у образца, прошедшего каталитический цикл, полностью отсутствуют все сигналы железа (в том числе и III), кроме сигнала IV, который формируется в каталитической реакции при контакте с метанолом и продуктами его кон-

версии. Следовательно, можно предположить, что работающий катализатор, представляет собой кристаллический SiO_2 , содержащий ферромагнитный оксид железа, соответствующий сигналу IV. С другой стороны, полное удаление карбасного железа в таком образце должно привести к исчезновению протонных кислотных центров, и поскольку чистые силикалиты каталитически неактивны, то остается предположить, что активными центрами пареообработанного феррисиликата является ферромагнитная фаза железа [9 - 11], ответственная за сигнал IV.

Обнаруженное изменение состояния сверхпарамагнитных частиц магнетита может быть следствием известного в литературе [12] проникновения ионов кремния в оксиды железа, происходящего в парах воды при температурах выше 673 K. Вероятно, наблюдаемое нами появление сигнала IV связано именно с таким процессом. В результате такой твердый раствор имеет иные, чем у магнетита характеристики спинового обмена, что проявляется в изменении параметров сигнала ЭПР.

Таким образом, активность феррисиликатов, по крайней мере в реакции алкилирования стирола метанолом, может быть связана с появлением в образце сверхпарамагнитных частиц оксидов железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пуцма М.Л. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. Т. 2. 422 с.
2. Tomoyuki I., Hirokazi M., Osamu Y. // J. Catal. 1986. V. 98. No. 2. P. 491.
3. Брагин О.В., Кустов Л.М., Васина Т.В. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 6. С. 1393.
4. Калинина М.Г., Полубояров В.А., Курина Л.Н. // Изв. вузов. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 29. № 7. С. 69.
5. Топчиева К.В., Шахновская О.Л., Росоловская Е.Н., Логинов А.Ю. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 319.
6. Логинов А.Ю., Вишнецкая М.В., Воскобойников Т.В. и др. // Там же. 1991. Т. 65. № 5. С. 1332.
7. Kerr G.T. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. No. 12. P. 4155.
8. Васильев Н.Г., Овчаренко Ф.Д. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 8. С. 1488.
9. Davis S.C., Klabunde K.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. No. 18. P. 5973.
10. Davis S.C., Severson S.J., Klabunde K.J. // Ibid. 1981. V. 103. No. 11. P. 3024.
11. Ozin G.A., McCaffrey J.G. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. No. 9. P. 1397.
12. Lund C.R., Dumesic J.A. // J. Catal. 1982. V. 76. P. 93.

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ ПРОТОПОРФИРИНОВ
И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ИОНОМ МЕДИ(II)
В СМЕСЯХ БЕНЗОЛА И ХЛОРОФОРМА

© 1993 г. О. М. Чернова, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин, Г. А. Крестов

Российская академия наук,
Институт химии неводных растворов, Иваново
Поступила в редакцию 05.10.92 г.

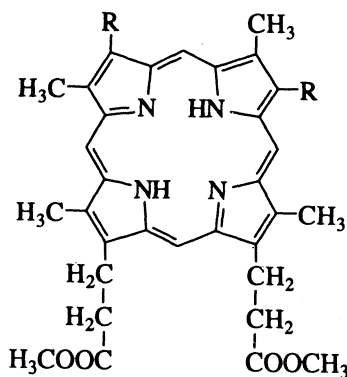
Калориметрическим методом при 298.15 К определены энтальпии растворения гематопорфирина, дейтеропорфирина и их комплексов с медью(II) в смешанном растворителе бензол–хлороформ при концентрациях второго компонента (x) от 0 до 1.0 мол. доли. Предложено уравнение $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ} = f(x)$, описывающее изменение энтальпии при растворении изученных соединений в зависимости от состава растворителя.

Большой интерес, проявляемый исследователями к изучению физико-химических свойств порфиринов вообще и природных порфиринов, в частности, обусловлен их особыми свойствами и функциями, которые они выполняют в природе. Наряду с этим, порфирины находят все более широкое применение в технике, химической технологии, биологии и медицине. Ранее были выполнены исследования [1 - 5], посвященные изучению процессов растворения и сольватации синтетических порфиринов на основе тетрафенилпорфина, а также порфиринов группы протопорфирина и хлорофилла в индивидуальных органических растворителях. Изучение процессов растворения порфиринов в смешанных растворителях ранее не проводилось. Между тем, смеси из двух и более растворителей оказывают сильный эффект на процессы растворения и сольватации. В этих растворителях проявляются суммарно сольватационные вклады, которые по отдельности зачастую не могут перевести твердое вещество в раствор (или обратно – заставить его выпасть в осадок). Обычно сольватационные вклады состоят из специфического и универсального воздействий. Особенно эффективным должно быть такое суммарное действие в случае сложных полифункциональных молекул, к числу которых относятся порфирины.

Данная работа открывает серию статей, посвященных проблеме изучения процессов растворения и сольватации природных, синтетических порфиринов и их комплексов в бинарных смесях органических растворителей различной физико-химической природы.

В настоящей работе калориметрическим методом при 298.15 К изучены энергетические характеристики процесса растворения гематопорфина (I), дейтеропорфирина (II) и их комплексов с

медью (Cu^{2+}) в смешанном растворителе. Один из активных компонентов бинарной смеси хлороформ, а второй (стандартный) – бензол. Структурные формулы исследованных соединений приведены ниже:

I – R = –H – дейтеропорфирин ($\text{H}_2\text{ДП}$),II – R = – $\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ – гематопорфирин ($\text{H}_2\text{ГП}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования по измерению стандартных энтальпий растворения проводили на прецизионном изотермическом калориметре [3]. Гематопорфирин ($\text{H}_2\text{ГП}$) и дейтеропорфирин ($\text{H}_2\text{ДП}$) получали в виде полных метиловых эфиров, очищали и выделяли в соответствии с методикой [6]. Комплексы порфиринов с медью(II) получали из соответствующего порфирина-лиганда и ацетата меди в среде кипящей уксусной кислоты, согласно [5]. Полноту протекания реакции комплексообразования контролировали спектрофотометрически. Дополнительную подготовку растворителей проводили по известным методикам [7].

Таблица 1. Стандартное изменение энтальпии при растворении ($\Delta H_{\text{pc}}^\circ$, кДж/моль (А)) и энтальпии переноса ($\Delta H_{\text{пер}}^\circ$, кДж/моль (Б)) $\text{H}_2\text{ГП}$, CuГП , $\text{H}_2\text{ДП}$, CuДП в смешанном растворителе хлороформ–бензол (x – мол. доли хлороформа)

x	$\text{H}_2\text{ГП}$		CuГП		$\text{H}_2\text{ДП}$		CuДП	
	А	–Б	А	–Б	А	–Б	А	–Б
0.0	20.4	0	22.0	0	35.8	0	42.0	0
0.1	16.8	3.6	18.8	3.2	33.3	2.5	39.7	2.3
0.2	13.3	7.1	15.5	6.5	30.7	5.1	37.3	4.7
0.3	9.5	10.9	12.3	9.7	28.2	7.6	34.9	7.1
0.4	5.9	14.5	9.0	13.0	25.6	10.2	32.5	9.5
0.5	2.3	18.1	5.8	16.2	23.0	12.8	30.1	11.9
0.6	–1.4	21.8	2.6	19.4	20.6	15.2	27.7	14.3
0.7	–5.0	25.4	–0.7	22.7	18.0	17.8	25.3	16.7
0.8	–8.7	29.1	–3.9	25.9	15.4	20.4	22.9	19.1
0.9	–12.3	32.7	–7.1	29.1	12.9	22.9	20.5	21.5
1.0	–15.9	36.3	–10.4	32.4	10.4	25.4	18.1	23.9

Таблица 2. Положение первой полосы поглощения (λ_1 , нм) для $\text{H}_2\text{ГП}$, CuГП , $\text{H}_2\text{ДП}$, CuДП в зависимости от состава растворителя (x – мол. доли хлороформа)

$\text{H}_2\text{ГП}$		CuГП		$\text{H}_2\text{ДП}$		CuДП	
x	λ_1	x	λ_1	x	λ_1	x	λ_1
0.00	626.2	0.00	563.7	0.00	621.0	0.00	560.0
0.05	626.2	0.20	562.7	0.12	621.0	0.11	560.5
0.10	623.1	0.30	563.2	0.21	621.0	0.20	560.5
0.20	623.1	0.41	563.1	0.31	621.0	0.30	560.5
0.40	623.1	0.50	563.1	0.42	621.0	0.38	560.5
0.66	623.1	0.60	563.6	0.63	621.0	0.56	560.5
0.80	623.1	0.78	563.1	0.67	619.5	0.72	560.5
		0.86	563.1	0.82	619.6	0.81	560.5
		1.00	563.7	1.00	619.6	0.99	560.5

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (1) для порфиринов и их комплексов с Cu(II)

Коэффициент	$\text{H}_2\text{ДП}$	CuДП	$\text{H}_2\text{ГП}$	CuГП
a	35.81	42.09	20.38	22.01
b	–25.46	–24.01	–36.26	–32.40

Экспериментальные данные представлены в табл. 1. Погрешность в определении величин $\Delta H_{\text{pc}}^\circ$ не превышала $\pm 2.5\%$. После проведения калориметрического опыта состояние порфирина в растворе контролировали спектрофотометрически. Положения первой (длинноволновой) полосы поглощения в электронном спектре изучен-

ных соединений в зависимости от состава растворителя, приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпии растворения ($\Delta H_{\text{pc}}^\circ$) порфиринов-лигандов и их комплексов в бензоле имеют эндотермические значения (табл. 1). Добавки к бензолу второго компонента – хлороформа вызывают монотонное увеличение экзотермичности (рис. 1) и энтальпий переноса $\Delta H_{\text{пер}}^\circ$ из бензола в смешанный растворитель (табл. 1). Это свидетельствует в пользу усиления сольватирующей способности смешанного растворителя по мере увеличения доли хлороформа. Бензол и хлороформ, как некоординирующие растворители, сольватируют макрокольцо порфирина-лиганда и металлокомплекса по универсальному механизму [4, 5]. Однако хлороформ, как протонодонорный растворитель, специфически взаимодействует с кислородсодержащими функциональными группами в 2,4- и 6,7-положениях молекулы порфирина, образуя водородную связь и внося определенный экзотермический вклад в величину $\Delta H_{\text{pc}}^\circ$. Поэтому по мере увеличения доли хлороформа в смеси, экзотермичность процесса растворения возрастает. Представляется возможным также взаимодействие хлороформа с атомами (=N–) реакционного центра лиганда [5]. Дейтеропорфирин в 2,4-положении не имеет кислородсодержащих заместителей, в связи с этим энтальпия перехода $\Delta H_{\text{пер}}^\circ$ в чистый хлороформ как лиганда, так и его комплекса в среднем на 10 кДж/моль эндотермичней, чем у $\text{H}_2\text{ГП}$. При переходе от порфирина-лиганда к комплексу с медью(II) возможность взаимодействия $\text{N}\dots\text{CCl}_3$ исключается.

Спектральные исследования (табл. 2) показали, что гипсохромный сдвиг в первой полосе поглощения (λ_1) у $\text{H}_2\text{ДП}$ ($\lambda_1 = 1.5$ нм) происходит при добавке 0.6 – 0.7 мол. доли, а у $\text{H}_2\text{ГП}$ уже 0.05 – 0.10 мол. доли хлороформа ($\lambda_1 = 3$ нм). В случае комплексов с Cu(II) спектральных изменений в зависимости от состава растворителя не наблюдалось. Следовательно, спектральные изменения у лигандов, вероятнее всего, связаны с образованием слабых Н-связей хлороформа с аза-атомами реакционного центра. Эти взаимодействия понижают электронную плотность в макрокольце и должны привести к гипсохромному сдвигу первой полосы поглощения [8], что и наблюдается в электронных спектрах (табл. 2) порфиринов-лигандов.

Как следует из полученных данных, бинарная смесь бензол–хлороформ является наиболее простой, так как для бензола характерна только универсальная сольватация, а для хлороформа – и универсальная, близкая по силе воздействия на порфирины действию бензола, и специфические.

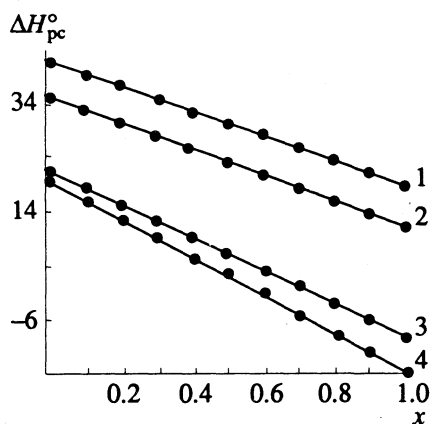


Рис. 1. Зависимости величин ΔH_{pc}° (кДж/моль) порфиринов от содержания хлороформа (x , мол. доли) в бензоле: 1 – CuДП, 2 – H₂ДП, 3 – CuГП, 4 – H₂ГП.

По-видимому, величина $\Delta H_{пер}$ дает представления об энергетике сольватации и ее возрастанию по мере увеличения мольной доли хлороформа. Поэтому разность $\Delta H_{р.ц.} = \Delta H_{пер}^{\circ}(\text{H}_2\text{ГП}) - \Delta H_{пер}^{\circ}(\text{CuГП})$ представляет собой изменение энергии специфической сольватации реакционного центра H₂N₄ гематопорфирина. Она составляет ~4 кДж/моль в чистом хлороформе. Для дейтеропорфирина эта величина меньше и составляет 1.5 кДж/моль. Различия в величинах $\Delta H_{р.ц.}$ обусловлены, по-видимому, неодинаковой прочностью внутримолекулярной водородной связи имино- и аза-групп реакционного центра порфирина. Подобные оценочные расчеты справедливы в том случае, если в качестве металла выступает ион Cu²⁺. Комплексы с другими ионами металлов могут иметь некопланарную пространственную конфигурацию, что изменит условия универсальной сольватации комплекса и лиганда [8].

Экспериментальные данные ΔH_{pc}° порфиринов-лигандов и их комплексов с медью(II) обработаны на ЭВМ по программе "Полином". Изменение энтальпии при растворении изученных соединений в смесях бензол–хлороформ описывается уравнением

$$\Delta H_{pc} = a + bx, \quad (1)$$

где x – мольная доля хлороформа в смеси. Коэффициенты a и b приведены в табл. 3. Линейная зависимость ΔH_{pc} от мольной доли хлороформа свидетельствует в пользу того, что универсальный вклад в сольватацию изученных молекул у бензола и хлороформа одинаков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранников В.П., Вьюгин А.И., Антина Е.В., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 700.
2. Антина Е.В., Баранников В.П., Вьюгин А.И. и др. // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35. № 2. С. 400.
3. Березин М.Б., Тангяриков Н.С., Крестов Г.А. М., 1990. 12 с. – Деп. в ВИНТИ, № 1735 - В90.
4. Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 4. С. 883.
5. Березин М.Б., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. № 5. С. 65.
6. Семейкин А.С., Койфман О.И., Крестов Г.А. // Там же. 1987. Т. 30. № 1. С. 48.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 447 с.
8. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
9. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 520 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ
И ОКТАДЕЦИЛАМИНОМ

© 1993 г. Л. И. Дерновая, А. Е. Чалых, Ю. А. Эльтеков

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 13.07.92 г.

Методом газовой хроматографии изучены свойства поверхности оксида железа, модифицированного стеариновой кислотой и октадециламином. Определены константы Генри для *n*-алканов, ароматических углеводородов, эфиров, кетонов, нитросоединений, спиртов и ацетонитрила в области малых заполнений поверхности. Рассчитаны индексы удерживания Ковача и начальные дифференциальные теплоты адсорбции. Показано, что прививка хемосорбированных на поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ алкилрадикалов стеариновой кислоты и октадециламина приводит к уменьшению адсорбционной активности по отношению к веществам, молекулы которых обладают избытком электронной плотности в функциональных группах.

Необходимость детального исследования модифицированных поверхностей оксидов железа вызвана прежде всего их широким применением в производстве носителей магнитной памяти [1, 2]. Для получения дисперсных материалов со стабильными свойствами модификатор должен быть прочно связан с поверхностью оксида железа. Возможность ковалентного закрепления модификатора на поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обусловлена наличием на ней координационно-ненасыщенных атомов Fe^{3+} и гидроксильных групп различной реакционной способности [3 - 7].

В данной работе методом газовой хроматографии изучены адсорбционные свойства поверхности оксида железа, модифицированного традиционными поверхностно-активными веществами (ПАВ) – стеариновой кислотой (СК) и октадециламином (ОДА). Длинноцепочечные поверхностно-активные вещества СК ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) и ОДА ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$), прочно связанные за счет концевых групп с поверхностными центрами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ основной и кислой природы, образуют слой модификатора из алкильных радикалов, более или менее плотно упакованных [8, 9].

Для изучения особенностей поверхностных свойств модифицированных образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ использовали метод газовой хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы. Модифицированные образцы были представлены С.А. Сосниной и подробно описаны в [8]. Для получения модифицированных образцов использовали $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ПМ-1А). Удельная поверхность по азоту составляла $14.5 \text{ м}^2/\text{г}$. Использовали метод максимальной адсорбции стеариновой кислоты из толуола и октадециламина

из растворов в четыреххлористом углероде в области равновесных концентраций 0.5 - 1.5%. Изменение концентрации модификатора после адсорбции определяли титрованием щелочью (СК) и гравиметрически (ОДА). Максимальную величину адсорбции определяли из изотерм: $A_0(\text{СК}) = 10 \text{ мг/г}$, $A_0(\text{ОДА}) = 70 \text{ мг/г}$. Образцы после адсорбции промывали растворителем. В [8] также обсуждены причины различий в значениях A_0 для СК и ОДА и описан способ расчета степени покрытия оксида железа модификатором.

Аппаратура. Работу проводили на газовом хроматографе ЦВЕТ-162 (МПО "Химавтоматика") с ионизационно-пламенным детектором. Газ-носитель – гелий. Скорость газа-носителя $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Использовали стеклянные колонки, масса образца в колонне 0.5 г, фракция 0.16 - 0.25 мм. Предварительно образцы прогревали в потоке газа-носителя при 100°C . Адсорбаты в виде разбавленных воздухом паров вводили в колонну микрошприцем на 10 мкл.

Адсорбаты. В качестве тестовых использовали вещества с различными функциональными группами в молекулах: *n*-алканы ($\text{C}_6\text{--C}_{10}$), ароматические углеводороды (бензол, толуол, этилбензол), кетоны (ацетон и метилэтилкетон), эфиры (диэтиловый, дипропиловый и дибутиловый), нитроалканы (нитрометан, нитропропан) и ацетонитрил.

Вычисленные из времен удерживания значения удерживаемых объемов V_m позволили оценить специфичность поверхности модифицированных оксидов железа и структуру модифицирующего слоя.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены значения удерживаемых объемов и начальных дифференциальных теплот адсорбции *n*-алканов и бензола на модифицированных ОДА и СК образцах и для сравнения на исходном $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Из табл. 1 видно, что величины V_m уменьшаются для модифицированных образцов по сравнению с исходным. Резкое уменьшение величин V_m *n*-алканов объясняется ослаблением неспецифического взаимодействия *n*-алканов с поверхностью образца $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, покрытого молекулами СК и ОДА. Силовые центры адсорбции в соседних молекулах плотного слоя модификатора находятся на расстояниях, превышающих расстояния между химически связанными центрами внутри молекул или на поверхности оксида железа. Средняя концентрация силовых центров адсорбции на поверхности даже плотного монослоя модификатора СК и ОДА меньше, чем на поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, поэтому энергия неспецифического дисперсионного взаимодействия на модифицированных образцах меньше, чем на поверхности исходного оксида железа. В то же время образец, модифицированный ОДА, характеризуется в два раза меньшими значениями V_m и несколько меньшими величинами $-\Delta U$ по сравнению с образцом, модифицированным СК. Так как количество нанесенного на поверхность оксида железа ОДА больше, чем СК [8], то, по-видимому, и площадь, занимаемая химически привитыми линейными молекулами, на образце, модифицированном ОДА, больше, чем на образце, модифицированном СК. Таким образом, концентрация доступных силовых центров адсорбции на поверхности образца $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, модифицированного СК, вероятно, больше, чем у модифицированного ОДА.

Приведенные в табл. 1 результаты позволяют сделать предположения о структуре модифицирующего слоя, а именно, привитые цепи СК располагаются достаточно свободно на поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, при этом молекулы адсорбата проникают в объем модифицирующего слоя к поверхности оксида железа. Несколько большие величины $-\Delta U$ на образце, модифицированном СК, обусловлены дополнительным взаимодействием молекул *n*-алканов с углеродными атомами привитого слоя СК. Молекулы ОДА, по-видимому, более плотно заполняют поверхность $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в результате чего *n*-алканы адсорбируются на внешней поверхности привитого слоя.

Адсорбция способных к специфическому взаимодействию молекул бензола на модифицированных образцах остается выше, чем *n*-гексана. Однако модифицирование поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ молекулами СК и ОДА приводит к сближению констант Генри бензола и гексана по сравнению с исходным образцом. Относительные (*R* *n*-гексану) значения удерживаемых объемов *R* бензола составляют для исходного и модифицированных

Таблица 1. Значения удерживаемых объемов V_m и начальных дифференциальных теплот $-\Delta U$ адсорбции на модифицированных ОДА (I), СК (II) и исходных (III) образцах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Адсорбат	V_m , см ³ /г (100°C)			$-\Delta U$, кДж/моль		
	I	II	III	I	II	III
<i>n</i> -Гексан	1.1	2.8	10.8	31.5	34.0	41
<i>n</i> -Гептан	2.9	5.2	50.1	36.0	40.0	46
<i>n</i> -Октан	5.6	11.0	155.0	39.0	43.7	49
<i>n</i> -Нонан	11.4	24.2	465.0	42.5	51.2	54
Бензол	1.8	4.4	108.2	33.1	42.1	38

СК и ОДА образцов соответственно 8.0; 1.57; 1.6. Замещение и экранирование акцепторных центров поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ привитыми алкильными радикалами приводит к уменьшению вклада специфического взаимодействия при адсорбции бензола. Приведенные значения *R* свидетельствуют об остаточной неоднородности поверхности оксида железа.

Чувствительными тестами на остаточную неоднородность поверхности служат вещества с полярными функциональными группами в молекулах, а именно диэтиловый эфир, кетоны, ацетонитрил, этанол. Эти молекулы способны к специфическим взаимодействиям с активными центрами поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Таким образом, при адсорбции на модифицированных ОДА и СК образцах можно выделить специфическое взаимодействие на остаточных акцепторных центрах по-

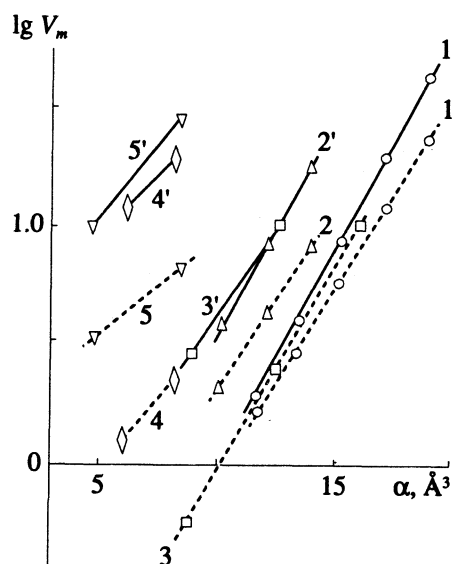


Рис. 1. Зависимости логарифма удерживаемых объемов $\lg V_m$ от полярности молекул α органических веществ для образцов, модифицированных ОДА (1–5) и СК (1'–5'): 1, 1' — *n*-алканы, 2, 2' — ароматические углеводороды, 3, 3' — эфиры, 4, 4' — кетоны, 5, 5' — нитроалканы.

Таблица 2. Значения удерживаемых объемов V_m , относительных (к *n*-гексану) величин R и индексов Ковача I при 100°C полярных молекул для образцов γ -Fe₂O₃, модифицированных ОДА и СК

Адсорбат	V_m , см ³ /г		$R = V_m/V_{m0}$		I	
	ОДА	СК	ОДА	СК	ОДА	СК
Диэтиловый эфир	0.53	3.1	0.5	1.1	560	652
Метилэтилкетон	2.1	22.1	1.8	11.0	666	911
Ацетонитрил	2.5	—	2.2	—	685	—
Нитрометан	4.3	10.0	3.8	5.1	759	814
Этанол	35.0	—	30.0	—	1027	—

верхности γ -Fe₂O₃ и неспецифическое взаимодействие с углеводородной частью молекул модификатора. На рис. 1 приведены зависимости $\lg V_m$ от числа атомов углерода n в молекулах изученных веществ на модифицированных ОДА и СК образцах оксида железа. Из рис. 1 видно, что величины V_m растут с увеличением числа n как для *n*-алканов, так и для кетонов, нитросоединений, спиртов. Неспецифическое дисперсионное взаимодействие возрастает с увеличением молекулярной массы (или поляризуемости молекул, характеризующей неспецифическое дисперсионное взаимодействие), однако молекулы кетонов, нитросоединений, спиртов, ацетонитрила имеют большие значения V_m , чем *n*-алканы, что указывает на проявление специфического взаимодействия их с акцепторными центрами поверхности γ -Fe₂O₃. Это свидетельствует о наличии на поверхности модифицированных ОДА и СК образцов остаточных центров специфической адсорбции.

Полярность модифицированных образцов характеризуется значениями $R = V_m/V_{m0}$ и индексами Ковача I , приведенными в табл. 2, и отражает изменения в характере межмолекулярных вза-

имодействий по отношению к различным классам соединений. Из табл. 2 видно, что величины удерживания всех тестовых веществ на образце, модифицированном СК, больше, чем на образце, модифицированном ОДА. Вероятно, при модифицировании в зависимости от степени покрытия поверхности γ -Fe₂O₃ остается различное количество активных центров, способных к образованию межмолекулярных связей по донорно-акцепторному механизму с полярными молекулами. Однако объяснить механизм взаимодействия с точки зрения природы акцепторного центра и строения молекул затруднительно.

На основании данных по адсорбции *n*-алканов было показано, что образец ОДА покрыт более плотным слоем модификатора, в результате чего доступность поверхности γ -Fe₂O₃ для полярных молекул у него меньше, чем для образца, модифицированного СК. При этом молекулы сравнительно небольших размеров, но с большим дипольным моментом (нитрометан, $\mu = 3.46$; ацетонитрил, $\mu = 3.96$) адсорбируются на поверхности образцов γ -Fe₂O₃, модифицированных ОДА и СК, специфически, на что указывают значения R . Сравнение величин удерживания изученных полярных веществ на образце СК показывает, что количество акцепторных центров на поверхности у него больше, чем у ОДА, так как взаимодействие сравнительно больших молекул метилэтилкетона, бензола, диэтилового эфира характеризуется значениями V_m , R и I большими, чем для образца ОДА, молекулы же ацетонитрила и метанола в тех же условиях хроматографического эксперимента не выходят из колонны, вероятно, вследствие значительного специфического взаимодействия с поверхностью γ -Fe₂O₃. Вклад специфического взаимодействия в удерживание веществ с различными функциональными группами на образцах, модифицированных ОДА и СК, в условных единицах определяется значениями индексов Ковача, которые связаны с полярностью полученных фаз.

Следует отметить, что природа остаточных акцепторных центров поверхности γ -Fe₂O₃ образцов, модифицированных ОДА и СК, также различается, что следует из сравнения величин удерживания молекул одного класса. Метилэтилкетон взаимодействует сильнее с поверхностью оксида железа, модифицированного ОДА, в то время как нитрометан сильнее адсорбируется на поверхности γ -Fe₂O₃, модифицированной СК. Сравнение свойств поверхности образцов, модифицированных ОДА и СК, по отношению к эфиру показывает, что активные центры γ -Fe₂O₃, способные к образованию прочных связей с диэтиловым эфиром, экранированы в различной степени. Это значительное отличие от адсорбции эфира на исходном образце γ -Fe₂O₃ указывает на экранирование ненасыщенных катионов Fe³⁺, на которых, как было показано ранее [5], наблюдается необрати-

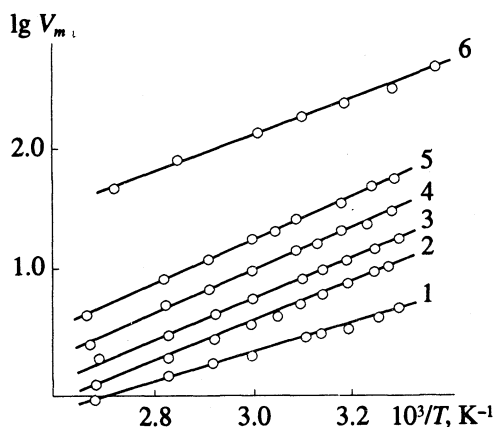


Рис. 2. Зависимости $\lg V_m$ от $1/T$ органических веществ для образца γ -Fe₂O₃, модифицированного ОДА: 1 – диэтиловый эфир, 2 – *n*-гексан, 3 – бензол, 4 – метилэтилкетон, 5 – нитрометан, 6 – этанол.

мая специфическая адсорбция диэтилового эфира.

Дополнительные предположения о взаимодействии полярных молекул с поверхностью модифицированных ОДА и СК образцов можно сделать, сравнивая дифференциальные теплоты адсорбции, рассчитанные из температурной зависимости удерживаемых объемов. На рис. 2 и 3 приведены зависимости $\lg V_m$ от $1/T$ органических веществ, представителей гомологических рядов для образцов ОДА и СК. В интервале температур 100 - 30°C эти зависимости линейны. Поверхность прогретых при 100°C образцов стабильна по отношению к молекулам с полярными функциональными группами. Из этих зависимостей рассчитаны значения $-\Delta U$, приведенные в табл. 3. Для образца, модифицированного ОДА, во всем интервале температур значения $-\Delta U$ молекул, способных к специфическому взаимодействию, выше, чем *n*-гексана, кроме эфиров, которые выходили из колонны с временем удерживания, приблизительно равным соответствующему *n*-алкану.

Другой порядок удерживания наблюдается для образца СК, что указывает на различия в поверхностных свойствах этих образцов. Вклад энергии специфического взаимодействия в суммарную энергию адсорбции вычисляли как разность в величинах $-\Delta U$ *n*-алканов и полярных молекул при одном и том же значении поляризуемости молекул α (рис. 4). Из табл. 3 видно, что энергия взаимодействия диэтилового эфира с поверхностью образца, модифицированного ОДА, определяется дисперсионным взаимодействием на слоях модификатора, значение $\Delta(-\Delta U) = 0$, $R = 0.8$. При адсорбции на образце, модифицированном СК, молекулы проникают к поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и специфически взаимодействуют с катионами Fe^{3+} , величины $\Delta(-\Delta U)$ и R соответственно равны 24 кДж/моль и 1.1.

Молекулы бензола, метилэтилкетона взаимодействуют с поверхностью оксида железа, модифицированного ОДА, практически по дисперсионному механизму, так как вклад энергии специфического взаимодействия весьма мал, менее 10 кДж/моль. Молекулы же этанола, ацетонитрила и нитрометана, по-видимому, проникают через слой модификатора ОДА к поверхностным активным центрам $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и образуют прочные адсорбционные комплексы с суммарной энергией 30 - 45 кДж/моль соответственно, при этом вклад специфического взаимодействия составляет 18 и 20 кДж/моль.

Оксид железа, модифицированный молекулами СК, проявляет способность к специфическому взаимодействию с молекулами бензола, нитрометана и диэтилового эфира практически в равной степени с энергией $\Delta(-\Delta U)$, равной 24 - 28 кДж/моль. Молекулы метилэтилкетона взаимодействуют с модифицированной СК по-

Таблица 3. Значения дифференциальных теплот адсорбции $-\Delta U$ и вклада специфического взаимодействия $\Delta(-\Delta U)$ при адсорбции полярных молекул на модифицированных ОДА и СК образцах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Адсорбат	$-\Delta U$, кДж/моль		$\Delta(-\Delta U)$, кДж/моль	
	ОДА	СК	ОДА	СК
Диэтиловый эфир	23.7	37.5	0	24
Метилэтилкетон	33.5	43.1	10	20
Нитрометан	33.9	41.6	20	28
Этанол	30.0	—	18	—
Ацетонитрил	44.6	—	19	—

верхностью $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с энергией 43 кДж/моль, что на 10 кДж/моль больше энергии взаимодействия на образце, модифицированном ОДА. Вклад спе-

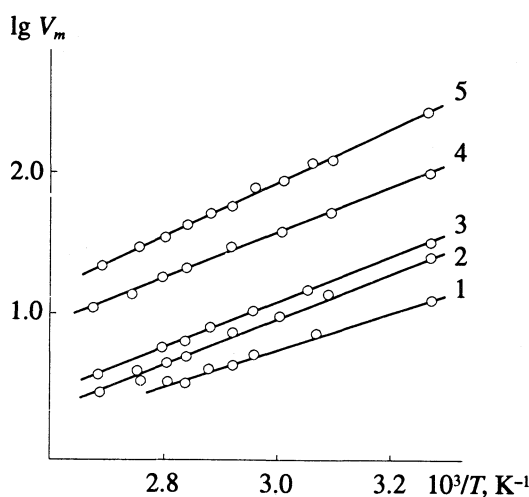


Рис. 3. Зависимости $\lg V_m$ от $1/T$ органических веществ для образца $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, модифицированного СК: 1 — *n*-гексан, 2 — диэтиловый эфир, 3 — бензол, 4 — нитрометан, 5 — метилэтилкетон.

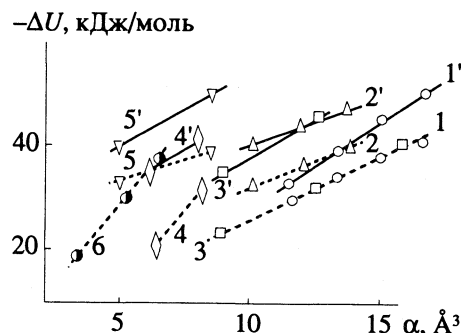


Рис. 4. Зависимости величин дифференциальной энергии адсорбции $-\Delta U$ от поляризуемости молекул α для модифицированных ОДА (1 - 6) и СК (1' - 5') образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 1, 1' — *n*-алканы, 2, 2' — ароматические углеводороды, 3, 3' — эфиры, 4, 4' — кетоны, 5, 5' — нитроалканы, 6 — спирты.

цифического взаимодействия этанола и ацетонитрила с поверхностью $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, модифицированной СК, весьма велик, так как в условиях опыта молекулы этих адсорбатов прочно адсорбируются и не выходят из хроматографической колонны. Полученные результаты позволяют качественно охарактеризовать изменения адсорбционных свойств поверхности оксида железа в результате модифицирования молекулами СК и ОДА.

Таким образом, на основании проведенных газохроматографических исследований можно сказать, что при модифицировании поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ длинноцепочечными молекулами стеариновой кислоты и октадециламина активные центры с сильно выраженными электронно-акцепторными свойствами экранированы образованием поверхностного слоя ОДА и СК, а остаточные центры сильно ослаблены или недоступны для взаимодействия полярных молекул, в результате чего адсорбция диэтилового эфира, ацетонитрила, кетонов, нитросоединений имеет обратимый характер по сравнению с исходным образцом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берк Т. Справочное пособие по магнитным явлениям. М.: Энергоатом, 1991. С. 384.
2. Брагинский Г.И., Тимофеев Е.Н. Технология магнитных лент. Л.: Химия, 1987. С. 328.
3. Степин С.Н., Федоров В.Н., Шафигуллин Н.К. и др. // Лакокрасочные материалы. 1980. № 2. С. 34.
4. Богатов Ф.П., Степин С.Н., Федоров В.Н. и др. // Там же. 1990. № 6. С. 43.
5. Ковалева Н.В., Левина Е.Ф., Никитин Ю.С., Протонина И.С. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 2667.
6. Загоревская Е.В., Ковалева Н.В., Куликов Н.С. и др. // Там же. 1989. Т. 63. С. 3289.
7. Кузнецов Б.В., Никитин Ю.С., Рахманова Т.А., Симанович Е.А. // Там же. 1990. Т. 64. С. 1761.
8. Соснина С.А., Матросова Г.С., Толстая С.Н. // Лакокрасочные материалы. 1989. № 2. С. 28.
9. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. С. 246.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.66:541.183:546.791.6.

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ УРАНИЛ-ИОНОВ КАТИОНИТАМИ СФ-5 и КУ-23

© 1993 г. С. В. Кертман*, Ю. А. Лейкин**, Г. М. Тимирязева**, Г. М. Кертман*

*Тюменский государственный университет

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 19.10.92 г.

Исследована термодинамика сорбции уранил-ионов из азотнокислых растворов на фосфорнокислом катионите СФ-5 и сульфокатионите КУ-23. Калориметрическим и сорбционным методами показано, что сорбция уранил-ионов на комплексообразующем катионите СФ-5 протекает со сменой механизма сорбции, а на некомплексообразующем катионите КУ-23 по одному механизму. Обнаружено значительное влияние на процесс сорбции гидратационных эффектов.

В настоящее время можно считать в основном законченным процесс создания строгой термодинамической теории обмена простых ионов [1]. Однако это относится только к простым ионообменным равновесиям [2], неосложненным побочными процессами, в частности, процессами комплексообразования. Работ по изучению термодинамики ионного обмена на комплексообразующих ионитах мало [3, 4], хотя они проявляют высокую селективность по отношению к ионам *d*- и *f*-элементов. Ранее прямым микрокалориметрическим методом была исследована сорбция ионов переходных металлов на комплексообразующих ионитах [5 - 8].

В данной работе изучена энергетика сорбции уранил-ионов макропористыми катионитами КУ-23 и СФ-5. В отличие от ионов переходных металлов, уранил-ионы хорошо сорбируются ионитами даже из низкоконтрированных (по уранил-ионам) сильнокислотных растворов. А это позволяет поддерживать практически постоянными ионную силу и рН раствора на протяжении всего процесса сорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали макропористые сульфокатионит КУ-23 и фосфорнокислый катионит СФ-5. Матрица ионитов – сополимер стирола с дивинилбензолом. Иониты стандартизировали согласно [9] и использовали в H^+ -форме. Сорбцию уранил-ионов проводили из раствора нитрата уранила в 1 М азотной кислоте. Выбор азотнокислых растворов обусловлен тем, что нитрат-ион является слабым лигандом и уранил-ион существует в растворе только в виде катиона [10, 11]. Измерения теплового эффекта процесса сорбции проводили на теплопроводящем дифференциальном микрокалориметре МИД-200 типа Тиана-Каль-

ве. Калориметр калиброван электрически и проверен по измерению теплового эффекта процесса растворения хлорида калия (ОСЧ 5 - 4) при 298 К до концентрации 0.278 моль/1000 г H_2O , $\Delta_r H^\circ = 17567 \pm 34$ Дж/моль [12].

Методика измерения величины теплового эффекта сорбционного процесса состояла в следующем. В калориметрический стакан помещали 20 см³ раствора нитрата уранила концентрацией от 1×10^{-3} до 1.25×10^{-2} М в 1 М азотной кислоте. Туда же, но изолированно, помещали навеску 0.1 г предварительно набухшего в 1 см³ 1 М раствора HNO_3 ионита. Измеряемая в калориметрическом эксперименте теплота относится к процессу, характеризующему изменением степени заполнения фазы ионита сорбируемыми уранил-ионами от 0 до $\bar{X}$, где $\bar{X}$ – степень заполнения фазы ионита при установлении равновесия. Аналогично проводили эксперимент и для получения изотерм сорбции. Навески ионита и раствор нитрата уранила выдерживали в герметично закрытых колбочках при 25, 30, 40 и 60 ($\pm 0.1^\circ C$) в сухо-воздушном термостате в течение 10 суток. Растворы периодически взбалтывали для удаления капель конденсата со стенок колбочек. После окончания эксперимента раствор отделяли от ионита и анализировали. Концентрацию уранил-ионов определяли фотометрически в присутствии арсеназо III [13]. Величины ΔG° процесса сорбции рассчитывали по уравнению

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,$$

где K – константа равновесия, рассчитанная из уравнения Никольского

$$K = \frac{[H^+] [\overline{UO_2^{2+}}]^{1/2}}{[\overline{H^+}] [UO_2^{2+}]^{1/2}},$$

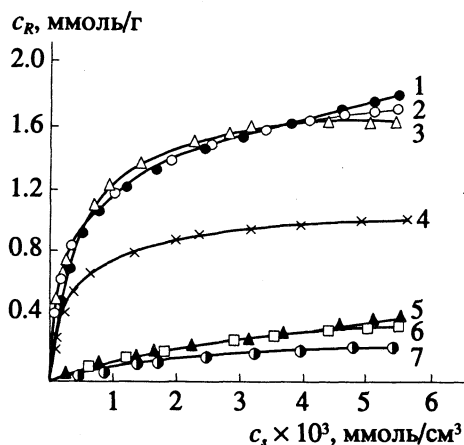


Рис. 1. Изотермы сорбции уранил-ионов на катионите СФ-5 при 60 (1), 40 (2), 30 (3), 25°C (4) и на катионите КУ-23 при 60 (5), 30 (6), 25°C (7).

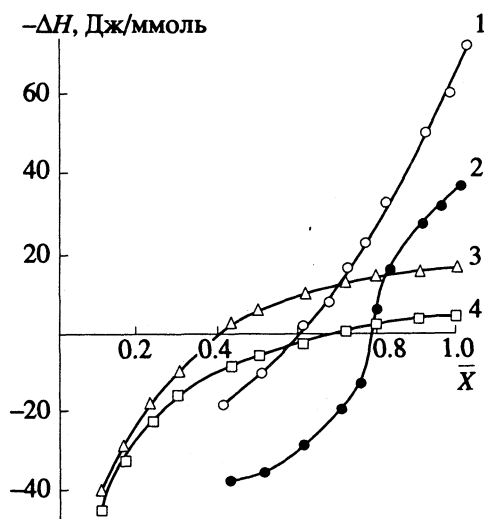


Рис. 2. Зависимости ΔH процесса сорбции от степени заполнения уранил-ионами фазы ионитов СФ-5 (1, 2) и КУ-23 (3, 4) с учетом (1, 3) и без учета дегидратации (2, 4).

$[H^+]$ и $[UO_2^{2+}]$ – равновесные концентрации в фазе раствора, а $[\bar{H}^+]$ и $[\bar{UO}_2^{2+}]$ – в фазе ионита. Величины ΔS° процесса сорбции рассчитывали на основе экспериментально полученных величин ΔH° и вычисленных из равновесных данных значений ΔG°

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбция уранил-ионов на сульфокатионите осуществляется только за счет ионного обмена, а на фосфорнокислом – за счет ионного обмена и комплексообразования с фосфорильным атомом кислорода [14].

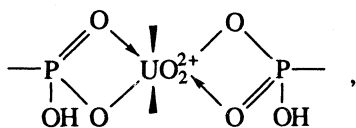
На рис. 1 представлены изотермы сорбции уранил-ионов на катионитах КУ-23 и СФ-5, где c_R – концентрация уранил-ионов в фазе ионита (ммоль/г), а c_s – в равновесном растворе (ммоль/см³). Как видно, сорбция ионов UO_2^{2+} на комплексообразующем катионите СФ-5 значительно выше, чем на катионите КУ-23. Но интересно отметить, что как в случае катионита СФ-5, так и в случае катионита КУ-23, только изотерма при 25°C не совпадает с изотермами при более высоких температурах. Это можно объяснить тем, что при 25°C уранил-ион в растворе имеет во внутренней координационной сфере шесть молекул воды, а при более высоких температурах количество молекул воды снижается до трех. При температурах 60°C и более уранил-ион существует в растворе только в форме тригидрата. Наличие в растворе азотной кислоты значительно уменьшает количество координационной воды [11]. При 25°C сорбируется гексагидрат, а при более высоких температурах – тригидрат. При одновременном существовании в растворе уранил-ионов в виде три- и гексагидратов более предпочтительна сорбция первого, так как уменьшается число молекул воды, которые вытесняются из координационной сферы при сорбции уранил-ионов. Сорбция тригидрата не зависит от температуры. Можно предположить, что она является результатом близкодействующего взаимодействия, не зависящего от температуры [15].

Полученные результаты наглядно показывают, что вопрос о применимости уравнения Вант-Гоффа для расчета величин ΔH сорбционных процессов по температурной зависимости констант равновесия, положительно решенный для случая простых ионных равновесий [2], довольно сложен. Уже только зависимость степени гидратации сорбируемых ионов от температуры приводит к различному начальному состоянию системы. Это обстоятельство делает невозможным корректный расчет величин ΔH процессов сорбции, сопровождающихся комплексообразованием [6]. Практическое отсутствие зависимости изотерм сорбции ионов UO_2^{2+} на катионите КУ-23 от температуры делает невозможным расчет в данном случае и на некомплексообразующем катионите. Прямое калориметрическое измерение значений ΔH сорбции является единственным методом, позволяющим получить надежные значения энтальпии [16], хотя они и являются суммарной величиной нескольких процессов [17].

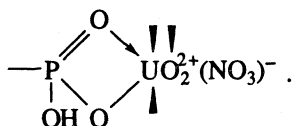
На рис. 2 представлены зависимости энтальпии ΔH процесса сорбции от концентрации уранил-ионов в фазе ионита. При малых степенях заполнения сорбция протекает эндотермически,

что связано с затратами энергии на дегидратацию уранил-ионов при переходе их из фазы раствора в фазу ионита и на деформацию полимерной матрицы ионита. При малых концентрациях ионов металла их координационное число в фазе ионита реализуется более полно за счет наличия большего количества функциональных групп ионитов, что приводит к более полному вытеснению из внутренней координационной сферы уранил-ионов молекул воды. Различная степень дегидратации сорбируемых ионов существенно влияет на энергетику процесса. Дегидратация уранил-иона до тригидрата требует затраты энергии 5.6 кДж/моль, а до дигидрата – 21 кДж/моль [10].

По мере заполнения фазы комплексообразующего ионита СФ-5 сорбируемыми ионами происходит смена механизма сорбции. Изотерма сорбции ионов UO_2^{2+} на СФ-5 (рис. 3), построенная в координатах Никольского [18], имеет перегиб, указывающий на изменение механизма. На первом участке изотермы, при малых значениях c_R , образуются диссольватные комплексы, в которых в координационную сферу урана входят две двухдентатные фосфорнокислые группы и две молекулы воды



а на втором – моносольватные группы



Для некомплексообразующего ионита КУ-23 изотерма в указанных координатах представляет прямую линию.

Интересно отметить, что координаты точки перегиба на изотерме сорбции хорошо согласуются со скачком на зависимости ΔH процесса сорбции от количества сорбированных уранил-ионов. При внесении в величину ΔH процесса сорбции поправок на энергию дегидратации уранил-ионов в фазе ионита СФ-5 по первому механизму до дигидрата и по второму до тригидрата зависимость меняет свой вид: кривая сглаживается, исчезает скачок в точке смены механизма сорбции. Для некомплексообразующего ионита КУ-23 вид зависимостей ΔH от c_R с учетом и без учета дегидратации одинаков и отличается только на величину ΔH дегидратации.

На основании равновесных концентраций обмениваемых ионов в фазе раствора и в фазе ионита и калориметрически определенных величин ΔH процессов сорбции рассчитаны величины

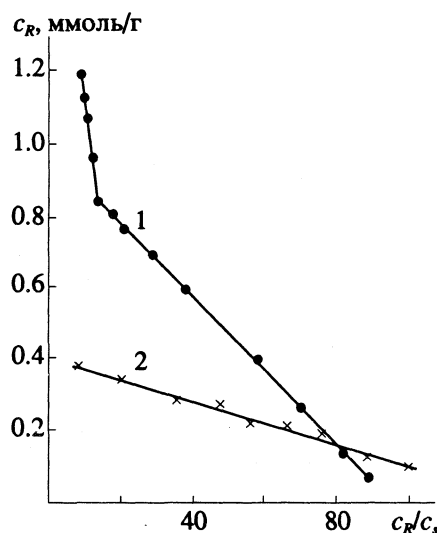


Рис. 3. Изотермы сорбции уранил-ионов в координатах Никольского на ионитах СФ-5 (1) и КУ-23 (2).

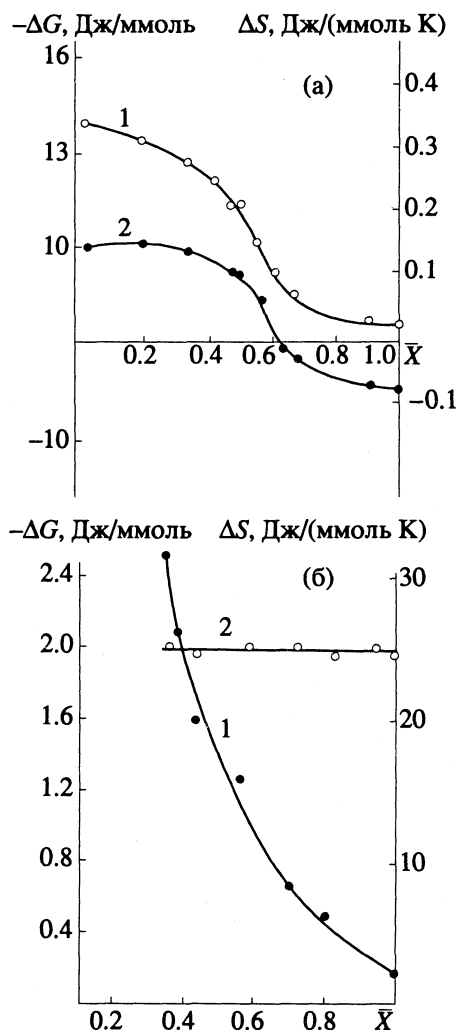


Рис. 4. Зависимости термодинамических функций ΔG (1) и ΔS (2) процессов сорбции уранил-ионов на ионитах СФ-5 (а) и КУ-23 (б).

ΔG и ΔS процессов сорбции уранил-ионов. Зависимости этих термодинамических функций от заполнения фазы ионитов сорбируемыми ионами представлены на рис. 4.

При малых степенях заполнения процесс сорбции определяется энтропийным фактором, а с увеличением концентрации уранил-ионов в исходном растворе и, следовательно, в фазе ионита преобладающим становится энтальпийный фактор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Борин Л.Л.* Термодинамика гетерогенных процессов с участием анионных комплексов актиноидов. М.: Энергоатомиздат, 1985. 208 с.
2. *Солдатов В.С.* Простые ионнообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. 224 с.
3. *Копылова В.Д., Вальдман А.И., Бойко Э.Т. и др.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 1. С. 167.
4. *Airolti C., Alcantara E.F.C.* // Colloids and Surfaces. 1989. V. 39. No. 4. P. 291.
5. *Амелин А.Н., Кертман С.В., Гаджиев С.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1426.
6. *Hajiev S.N., Kertman S.V., Leykin U.A.* // Thermochim. Acta. 1989. V. 139. No. 1. P. 327.
7. *Кертман С.В., Гаджиев С.Н.* // Тез. докл. 3-го Всесоюз. симп. "Калориметрия в адсорбции и катализе". Новосибирск, 1989. С. 70.
8. *Кертман С.В., Балакин В.М., Выдрина Т.С. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 3136.
9. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
10. *Липилина И.И.* Уранил и его соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 214 с.
11. *Комплексные соединения урана* / Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. 415 с.
12. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
13. *Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М.* Руководство по аналитической химии редких элементов. 2-е изд., испр. и доп. М.: Химия, 1978. 432 с.
14. *Лейкин Ю.А., Гладков С.Ю., Филиппов Е.А. и др.* // Радиохимия. 1979. № 4. С. 516.
15. *Хартли Ф., Бергерс К., Оллок Р.* Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
16. *Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел* / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. 488 с.
17. *Копылова В.Д., Астанина А.Н.* Ионитные комплексы в катализе. М.: Химия, 1987. 191 с.
18. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПОЛИСОРБА-1, ТЕПАСОРБА-15 И ТЕНАКСА-GC

© 1993 г. И. А. Бардина, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин, И. С. Протонина

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

Поступила в редакцию 29.10.92 г.

Методом газовой хроматографии изучена адсорбция *n*-алканов, ароматических углеводородов, простых и сложных эфиров, кетонов, *n*-спиртов на пористых полимерных адсорбентах (полисорбе-1, тепасорбе-15 и тенаксе-GC). Из зависимости удерживаемых объемов от обратной температуры рассчитаны величины начальных теплот адсорбции ($-\Delta U_1$) дифференциальных мольных изменений энтропии адсорбата (ΔS_1°), а также экстраполированные значения удельных удерживаемых объемов при 20°C ($V_{m,1}^{20}$). Проведено сопоставление свойств поверхности этих полимеров.

В последние годы пористые полимерные адсорбенты широко применяются для концентрирования микропримесей органических соединений из атмосферы и воды [1 - 3]. Эффективность накопления зависит в значительной степени от адсорбционных свойств этих адсорбентов.

В предыдущей работе [4] были изучены адсорбционные свойства полисорба-5. В данной работе газохроматографическим методом изучены адсорбционные свойства отечественных полимеров полисорба-1 и тепасорба-15 [5] и зарубежного тенакса-GC, наиболее широко применяемого в качестве адсорбента для концентрирования микропримесей [6 - 8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики пористых полимеров (полисорб-1 – сополимер стирола и дивинилбензола; тепасорб-15 – получен обработкой полисорба-1 модификатором, образующимся при взаимодействии тетраэтиленпентамина с *N,N'*-метиленис-акриламидом; тенакс-GC – поли-*пара*-2,6-дифенилфениленоксид) приведены в табл. 1 (*S* – удельная поверхность, $t_{пр}$ – предельная температура термостойкости). Величины удельной поверхности определяли методом тепловой десорбции азота. Низкую величину удельной поверхности тепасорба-15 можно, вероятно, объяснить тем, что полученная пленка могла блокировать входные отверстия в поры полисорба-1. Количество аминогрупп на поверхности тепасорба-15, определенное кислотно-щелочным титрованием, составляло 1.7 мкг-экв/м².

В качестве адсорбатов применяли *n*-углеводороды, ароматические углеводороды и их производные. Газохроматографические исследования проводили на хроматографе "Цвет-106" с пламенно-ионизационным детектором. Исследования

проводили в области Генри (условия те же, что и в [4]).

Для каждого адсорбата в том температурном интервале, в котором пики были симметричны, а времена удерживания почти не зависели от величины пробы (в области Генри [9]) были определены удельные удерживаемые объемы ($V_{m,1}$). Из зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$ были рассчитаны $-\Delta U_1$ – дифференциальные теплоты адсорбции при адсорбции нулевых проб, стандартные мольные изменения энтропии адсорбата ΔS_1° [10] и экстраполированные значения $V_{m,1}$ при 20°C. Из зависимости $-\Delta U_1$ от поляризуемости молекулы (α) определены вклады величин энергии специфического взаимодействия в общую теплоту адсорбции. Вклад энергии специфического взаимодействия для молекул групп В и Д определялся как разность ($-\Delta U_1$) данной молекулы и $-\Delta U_1$ гипотетического углеводорода (молекулы группы А) с той же самой поляризуемостью [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$ для исследованных адсорбатов на всех исследованных полимерах линейны (рис. 1). В качестве примера на рис. 1 приведены такие зависимости для некоторых

Таблица 1.

Адсорбент	<i>S</i> , м ² /г	$t_{пр}$, °C
Полисорб-1	274	250
Тепасорб-15	20	200
Тенакс-GC	20	450

Таблица 2. Коэффициенты корреляции (γ), коэффициенты линейного уравнения (1) и рассчитанные из них удерживаемые объемы при 200 и 20°C, а также значения теплот ($-\overline{\Delta U}_1$) и энтропий ($-\overline{\Delta S}_1^\circ$) адсорбции на полисорбе-1

Адсорбат	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	γ	$-A$	$B \times 10^{-3}$	$V_{m,1}^{200}, \text{мл/г}$	$V_{m,1}^{20}, \text{л/г}$	$-\overline{\Delta U}_1, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$-\overline{\Delta S}_1^\circ, \frac{\text{кал.}}{\text{моль К}}$
<i>n</i>-углеводороды								
<i>n</i> -Пентан	70 - 120	0.9999	4.90	2.67	5.5	16.1	12.1	22.2
<i>n</i> -Гексан	88 - 153	0.9998	5.14	2.94	12.3	82.6	13.5	23.5
<i>n</i> -Гептан	110 - 174	0.9997	5.36	3.2	24.5	38.6	14.9	24.5
<i>n</i> -Октан	134 - 190	0.9997	5.83	3.57	51.0	2231.0	16.3	26.5
<i>n</i> -Нонан	143 - 185	0.9998	6.19	3.82	108.0	12207.0	17.7	28.3
<i>n</i> -Декан	160 - 200	0.9991	6.50	4.19	219.0	59037.0	19.2	29.9
ароматические углеводороды								
Бензол	90 - 153	0.9998	4.61	2.78	18.6	76.6	12.7	21.1
Толуол	150 - 182	0.9953	4.92	3.09	41.7	433.9	14.7	22.5
Этилбензол	127 - 187	0.9999	5.07	3.32	86.0	1729.0	15.2	23.2
Стирол	140 - 185	0.9994	4.97	3.35	113.0	2365.0	15.3	22.7
кетоны								
Ацетон	70 - 110	0.9992	4.87	2.59	4.1	9.6	11.8	21.9
Метилэтилкетон	70 - 128	0.9997	5.01	2.86	10.6	54.5	13.2	22.9
<i>n</i>-спирты								
Метанол	50 - 85	0.9980	3.20	1.75	3.2	0.6	9.5	14.6
Этанол	55 - 90	0.9998	4.70	2.40	2.9	4.3	11.2	21.4
Пропанол	80 - 135	0.9994	4.70	2.67	7.7	22.8	12.2	21.4
Бутанол	96 - 158	0.9998	5.30	3.08	15.9	162.8	14.1	24.6
Пентанол	120 - 162	0.9994	5.30	3.2	24.2	521.3	14.8	24.6
простые эфиры								
Диэтиловый	75 - 134	0.9999	4.82	2.61	5.1	12.6	11.9	22.0
Дипропиловый	70 - 130	0.9998	5.81	3.3	17.2	372.3	15.2	26.5
Дибутиловый	150 - 200	0.9998	6.06	3.76	76.8	5864.0	17.2	27.7
сложные эфиры								
Этилацетат	98 - 152	0.9998	4.92	2.83	11.8	56.5	13.2	22.5
Пропилацетат	110 - 162	0.9991	5.50	3.24	20.5	337.6	16.8	25.4
Бутилацетат	98 - 152	—	—	—	89.1	1513.0	15.6	24.6

адсорбатов на тепасорбе-15. В табл. 2 - 4 приведены коэффициенты корреляции и коэффициенты уравнения

$$\lg V_{m,1} = A + B/T \quad (1)$$

для исследованных адсорбатов на полисорбе-1, тепасорбе-15 и тенаксе-GC. Расчет проводился на ЭВМ с помощью метода наименьших квадратов (МНК). Стандартное отклонение не превышало 1%. Там же приведены вычисленные из них величины начальных теплот адсорбции ($-\overline{\Delta U}_1$) и стандартных дифференциальных энтропий адсорбата в области Генри ($\overline{\Delta S}_1^\circ$).

Как видно из таблиц, значения теплот адсорбции ароматических углеводородов на этих адсорбентах ниже таковых для *n*-углеводородов с тем же числом атомов углерода в молекуле, тогда как

удерживаемые объемы при всех исследованных температурах выше для ароматических углеводородов, чем у *n*-алканов. Это указывает на то, что наряду с процессами адсорбции для ароматических углеводородов, возможно, играют роль и процессы растворения [12].

Зависимости $-\overline{\Delta U}_1$ от числа атомов углерода в молекуле для различных гомологических рядов на этих полимерах линейны. В табл. 5 приведены коэффициенты линейного уравнения.

$$-\overline{\Delta U}_1 = a + bnC. \quad (2)$$

Теплоты адсорбции кетонов, простых эфиров и *n*-спиртов на разных адсорбентах различны, что связано со способностью этих адсорбентов проявлять помимо дисперсионных и специфические взаимодействия с этими адсорбатами.

Таблица 3. Коэффициенты корреляции (γ), коэффициенты линейного уравнения (1) и рассчитанные из них удерживаемые объемы при 200 и 20°C, а также значения теплот ($-\overline{\Delta U}_1$) и энтропий ($-\overline{\Delta S}_1^\circ$) адсорбции на тепсорбе-15

Адсорбат	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	γ	$-A$	$B \times 10^3$	$V_{m,1}^{200}, \text{мл/г}$	$V_{m,1}^{20}, \text{л/г}$	$-\overline{\Delta U}_1, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$-\overline{\Delta S}_1^\circ, \frac{\text{кал}}{\text{моль К}}$
н-углеводороды								
н-Пентан	55 - 80	0.9957	5.56	2.61	0.92	2.27	11.9	25.4
н-Гексан	80 - 100	0.9967	6.41	3.03	0.97	8.38	13.8	29.3
н-Гептан	100 - 130	0.9892	5.81	2.94	2.61	17.29	15.6	26.5
н-Октан	115 - 140	0.9983	6.91	3.50	2.98	102.49	16.7	31.5
ароматические углеводороды								
Бензол	80 - 110	0.9999	5.56	2.85	2.94	14.71	13.0	25.4
Толуол	100 - 130	0.9993	5.60	3.02	6.05	50.28	13.8	25.6
Этилбензол	110 - 150	0.9999	6.04	3.31	8.83	173.28	15.1	26.0
о-Ксилол	125 - 160	0.9996	5.70	3.22	12.48	187.07	14.7	24.3
м-Ксилол	125 - 160	0.9997	5.85	3.25	10.28	168.95	14.8	26.7
п-Ксилол	125 - 160	0.9974	5.55	3.12	11.07	123.25	14.2	25.3
Стирол	125 - 160	0.9995	5.73	3.24	13.11	211.43	14.8	26.2
Фенол	150 - 180	0.9990	5.03	3.14	41.34	501.06	14.4	22.9
кетоны								
Ацетон	55 - 90	0.9997	5.52	2.51	0.83	1.83	11.8	25.2
Метилэтилкетон	70 - 110	0.9996	5.98	2.91	1.46	8.66	13.3	27.3
н-спирты								
Этанол	55 - 90	0.9994	5.44	2.49	0.66	1.12	11.4	24.9
Пропанол	82 - 105	0.9980	5.63	2.72	1.32	4.51	12.4	25.6
Бутанол	90 - 130	0.9988	5.83	2.96	2.69	18.77	13.5	26.6
простые эфиры								
Диэтиловый	55 - 80	0.9988	5.87	2.73	0.80	2.84	12.5	26.8
Дибутиловый	120 - 150	0.9996	6.94	3.64	5.71	303.58	16.6	31.7
сложные эфиры								
Этилацетат	80 - 120	0.9998	6.07	2.97	1.63	11.79	13.6	27.7
Пропилацетат	90 - 130	0.9997	6.59	3.30	2.37	45.14	15.1	30.1
Бутилацетат	120 - 145	0.9997	6.64	3.44	4.38	129.20	15.7	30.3

Таблица 4. Коэффициенты корреляции (γ), коэффициенты линейного уравнения (1) и рассчитанные из них удерживаемые объемы при 200 и 20°C, а также значения теплот ($-\overline{\Delta U}_1$) и энтропий ($-\overline{\Delta S}_1^\circ$) адсорбции на тенаксе-ГС

Адсорбат	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	γ	$-A$	$B \times 10^3$	$V_{m,1}^{200}, \text{мл/г}$	$V_{m,1}^{20}, \text{л/г}$	$-\overline{\Delta U}_1, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$-\overline{\Delta S}_1^\circ, \frac{\text{кал}}{\text{моль К}}$
н-углеводороды								
н-Пентан	80 - 104	0.9999	5.72	2.79	1.5	6.6	12.8	26.2
н-Гексан	80 - 121	0.9995	5.97	3.05	3.2	28.3	13.9	27.3
н-Гептан	118 - 150	0.9999	6.29	3.34	5.9	131.1	15.3	28.7
н-Октан	134 - 166	0.9992	6.79	3.74	11.7	755.6	16.9	31.0
н-Нонан	150 - 170	0.9995	6.94	3.91	21.9	4226.0	17.9	31.7
н-Декан	160 - 175	1.0000	7.26	4.14	31.8	7588.5	18.9	33.2

Таблица 4. Окончание

Адсорбат	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	γ	$-A$	$B \times 10^3$	$V_{m,1}^{200}$, мл/г	$V_{m,1}^{20}$, л/г	$-\overline{\Delta U}_1$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$-\overline{\Delta S}_1^\circ$, $\frac{\text{кал}}{\text{моль К}}$
ароматические углеводороды								
Бензол	145 - 175	1.0000	5.49	3.00	7.35	58.9	13.7	25.1
Толуол	135 - 165	0.9989	5.57	3.91	16.4	243.6	14.7	25.5
Этилбензол	160 - 182	0.9983	5.27	3.42	29.5	824.2	15.6	25.5
	160 - 182	0.9990	5.89	3.48	29.3	963.6	15.6	26.9
<i>n</i> -Ксилол	155 - 175	0.9994	5.70	3.30	31.7	555.7	15.1	26.0
кетоны								
Ацетон	70 - 104	0.9998	5.10	2.59	2.4	5.5	11.8	23.3
Метилэтилкетон	110 - 136	0.9998	5.57	2.95	4.2	39.8	13.5	25.5
<i>n</i> -спирты								
Метанол	48 - 69	0.9856	3.12	1.62	2.0	0.3	7.4	14.3
Этанол	50 - 80	0.9996	5.15	2.69	0.9	2.6	11.4	23.5
<i>n</i> -Бутанол	110 - 143	0.9998	5.25	3.04	6.3	54.9	13.6	24.0
<i>n</i> -Пентанол	75 - 108	0.9992	5.59	3.28	13.4	199.5	15.0	25.5
простые эфиры								
Диэтиловый	75 - 108	0.9962	6.89	3.28	1.1	19.5	15.0	31.5
Дибутиловый	142 - 170	0.9982	7.26	4.03	17.8	3014.0	18.4	33.2
сложные эфиры								
Этилацетат	98 - 136	0.9991	6.01	3.14	0.4	44.7	14.4	27.5
Пропилацетат	115 - 154	0.9990	6.36	3.44	8.4	257.0	15.8	29.1

Таблица 5. Коэффициенты уравнения (2) на пористых полимерах

Соединение	Полисорб-1		Тепасорб-15		Тенакс-GC	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>n</i> -Углеводороды	5.0	1.4	4.1	1.1	6.5	1.3
Ароматические углеводороды	5.4	1.4	6.6	1.1	8.0	0.95
Сложные эфиры	8.5	1.3	9.4	1.1	—	—
Простые эфиры	6.8	1.3	8.3	1.1	—	—
<i>n</i> -Спирты	8.3	1.4	9.2	1.1	8.9	1.2

Таблица 6. Значение вклада энергии специфического взаимодействия $\Delta(-\Delta U_1, \text{ спец})$, ккал/моль, в величину $-\overline{\Delta U}_1$ для разных типов соединений

Адсорбент	$-\text{O}-$	$>\text{C}=\text{O}$	$\geq\text{C}-\text{OH}$
Полисорб-1	0.2	2.4	2.9
Тепасорб-15	0.4	3.0	3.3
Тенакс-GC	3.2	3.0	2.1

Вклад энергии специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции определяется из зависимости $-\overline{\Delta U}_1$ от общей поляризуемости (см. рис. 2). Определенные из этих зависимостей значения инкрементов специфического взаимодействия функциональных групп для различных типов органических соединений приведены в табл. 6. По отношению к простым эфирам полисорб-1 и тепасорб-15 практически инертны. Со спиртами и кетонами эти адсорбенты вступают в дополнительное специфическое взаимодействие за счет π -электронов бензольных колец на поверхности этих полимеров (возможно и образо-

вание водородной связи с NH_2 -группами тепасорба и OH -группами тенакса). Однако вклад энергии специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции для молекул групп В и Д невелик. На основании полученных данных эти адсорбенты можно отнести к адсорбентам третьего типа по классификации А.В. Киселева [9].

В качестве характеристики адсорбционной способности адсорбентов для концентрирования микропримесей органических веществ при температуре окружающей среды могут служить $V_{m,1}^{20}$ при 20°C (температуре накопления) [13]. Непосредственное определение их почти невозможно

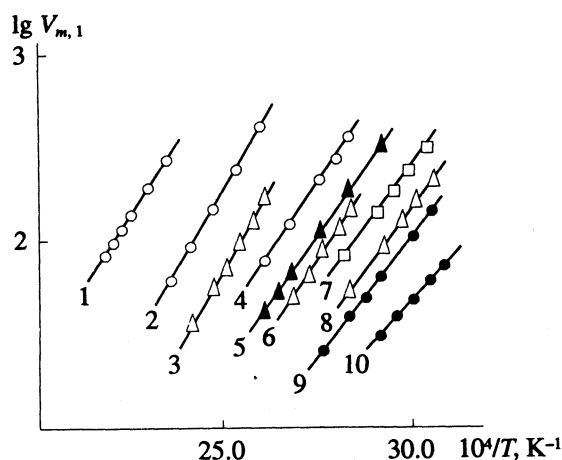


Рис. 1. Зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$ для разных адсорбатов на тенаксорбе-15: 1 – C_6H_5OH , 2 – $C_6H_5C_2H_5$, 3 – $n-C_8H_{18}$, 4 – C_6H_6 , 5 – $C_2H_5-C(=O)-CH_3$, 6 – $n-C_6H_{14}$, 7 – $(C_2H_5)_2O$, 8 – $n-C_5H_{12}$, 9 – C_2H_5OH , 10 – CH_3OH .

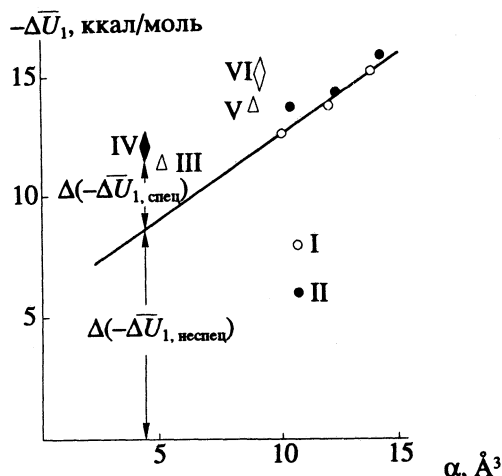


Рис. 2. Зависимость $-\Delta \bar{U}_1$ от общей поляризуемости молекул адсорбата при адсорбции на тенаксе-GC: I – n -углеводороды, II – ароматические углеводороды, III – C_2H_5OH , IV – $(CH_3)_2CO$, V – $n-C_4H_9OH$, VI – $(C_2H_5)_2O$.

из-за слишком большого времени удерживания. В табл. 2 - 4 приведены экстраполированные значения $V_{m,1}$ при $20^\circ C$ ($V_{m,1}^{20}$). Наибольшие значения $V_{m,1}^{20}$ для всех адсорбатов достигаются на полисорбе-1, наименьшие – на тенаксорбе-15.

Если структура и химический состав полимерных адсорбентов неизменны от серии к серии, то значения $V_{m,1}^{20}$, рассчитанные из зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$, измеренной в области Генри при более высоких температурах, сравнительно хорошо воспроизводятся, как это следует из табл. 7, в которой сопоставлены величины $V_{m,1}^{20}$ для различных адсорбатов, определенные в данной работе и в работах других исследователей на тенаксе-GC.

Полисорб-1, в отличие от тенакса-GC, не обладает стабильными свойствами. Его свойства от партии к партии отличаются.

Таблица 7. Величины $V_{m,1}^{20}$, л/г, для некоторых адсорбатов на тенаксе-GC

Адсорбат	Данная работа	[14]	[15]	[16]*	[17]	[18]
Метанол	0.25	3.1	—	—	—	—
Ацетон	5.50	5.4	—	—	—	—
n -Пентан	6.60	4.5	—	—	—	—
n -Октан	756.00	769.0	—	—	—	—
Бензол	59.00	62.0	67.0	59.0	74.0	83.0
Толуол	244.00	390.0	—	—	—	—
n -Ксилол	514.00	388.0	—	—	—	—

*Измерено непосредственно при $22^\circ C$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Namesnin J., Torres L., Koslowski F., Mathien J. // J. Chromatogr. 1981. V. 208. P. 239.
- Мижарова Г.И., Журавлева И.А., Головня Р.К. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. С. 586.
- Elseman G.A., Karasen F.W. // J. Chromatogr. 1980. V. 200. P. 15.
- Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С., Протонина И.С. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 3018.
- Бардина И.А., Ковалева Н.В. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Теория и практика газовой хроматографии". Горький, 2 - 7 октября, 1990. Горький, 1990.
- Lieber M.A., Berk H.C. // Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 2134.
- Sydar R., Pietrzyk D.I. // Ibid. 1978. V. 50. P. 1842.
- Lenenbergen C., Pankov J.F. // Ibid. 1984. V. 56. P. 2158.
- Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967.
- Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина. М.: Изд-во МГУ, 1990.
- Barrer R.M. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21. P. 415.
- Gearhart H.L., Barke M. // J. Chromatogr. Sci. 1973. V. 11. P. 441.
- Исидоров В.А., Зенкевич И.Г. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. Л.: Химия, 1982.
- Yao C.C.D., Zlatkos A. // Chromatographia. 1987. V. 22. P. 370.
- Vejrista J., Rotz M., Novan J. // J. Chromatogr. 1981. V. 217. P. 167.
- Van Der Straeten D., Van Langenhove I., Schamp N. // J. Chromatogr. 1985. V. 331. P. 207.
- Janak J., Rutzickava F., Novak J. // Ibid. 1974. V. 99. P. 689.
- Batler L.D., Burke M.F. // J. Chromatogr. Sci. 1976. V. 14. P. 117.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183+615.779.9

АДСОРБЦИЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО АНТИБИОТИКА АДРИАМИЦИНА НА ВЫСОКОДИСПЕРСНОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

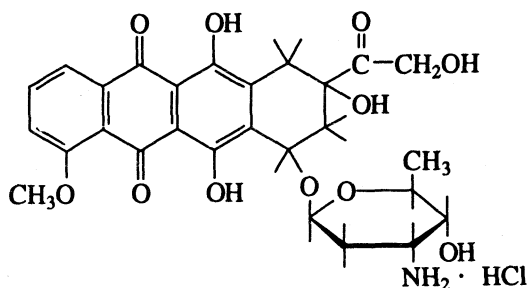
© 1993 г. Н. Н. Власова, Н. К. Давиденко, В. А. Бидзиля,
Л. П. Головкова, А. А. Свеженцева, В. И. Богомаз

Академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 25.12.92 г.

Изучена адсорбция адриамицина на высокодисперсном кремнеземе в зависимости от pH и концентрации раствора, а также десорбция адсорбированного адриамицина в воду и в раствор хлористого натрия. Определены константа адсорбционного равновесия и константа димеризации адриамицина в растворе. На основании полученных данных обсужден механизм адсорбции.

Адриамицин – противоопухолевый антрациклиновый антибиотик, успешно применяющийся для лечения некоторых видов онкологических заболеваний [1]. Механизм действия антрациклиновых антибиотиков связан с их способностью взаимодействовать с ДНК и ингибировать синтез нуклеиновых кислот [2 - 4]. Адриамицин представляет собой производное 1,4-диоксиксантина (хинизарина), содержащее в качестве одного из заместителей аминосахар. Адриамицин хорошо растворяется в воде с образованием интенсивно окрашенного в красный цвет раствора. Его структурная формула имеет следующий вид:



Применяется адриамицин внутривенно или внутримышечно. Недавно опубликован патент [5], в котором предложен способ изготовления микрокапсул адриамицина для перорального введения, обладающих пролонгированным действием.

Адриамицин цитотоксичен и является канцерогеном. Для очистки растворов, содержащих остаточный или неиспользованный антибиотик, был предложен активированный уголь [6]. В литературе нами не обнаружены сведения об адсорбционной способности других перспективных адсорбентов, и в частности кремнеземов, по отношению к адриамицину, а также о возможности их использования для извлечения адриамицина из растворов или в качестве носителей при изготовлении его иммобилизованных препаратов. Данная работа посвящена изучению адсорбции адри-

амицина из водных растворов высокодисперсным кремнеземом.

В работе использовали пирогенный непористый высокодисперсный кремнезем с удельной поверхностью 300 м²/г и адриамицин фирмы “Фармиталя Карло Эрба”. Адсорбцию изучали в статических условиях по методике, описанной в работе [7]. Концентрацию адриамицина в растворах определяли спектрофотометрически. Спектры записывали на спектрофотометре “Спекорд М-40”. Значения pH растворов измеряли на ионометре ЭВ-74, необходимые значения pH получали путем добавления растворов NaOH или HCl.

Спектры поглощения растворов адриамицина в ультрафиолетовой и видимой областях приведены на рис. 1. Вид спектра в области pH от 2 до 7 практически не изменяется. Он содержит несколько интенсивных полос с максимумами 233 нм ($\epsilon = 35000$), 254 нм ($\epsilon = 22500$), 288 нм ($\epsilon = 8700$), 480 нм ($\epsilon \sim 10000$). По положению и интенсивности эти полосы близки к полосам в спектре поглощения 1,4-диоксиксантина [8]. Полоса в видимой области спектра, обуславливающая окраску

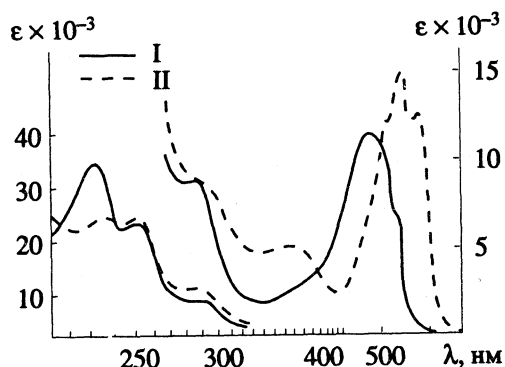


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов адриамицина при pH 2.0 - 7.0 (I) и 12 (II).

раствора, относится к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу и соответствует переносу неподеленной электронной пары атомов кислорода карбонильных групп на вакантную орбиталь π -электронов сопряженной системы. Другие полосы соответствуют $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам, осцилляторы которых ориентированы параллельно или перпендикулярно длине молекулы [9, с. 64]. При $\text{pH} \sim 8$ диссоциируют NH_3^+ -группы аминосахарного остатка и OH -группы хинизаринового кольца ($\text{pK}_{\text{NH}_3^+} = 7.75$ и $\text{pK}_{\text{OH}} = 8.22$ [10]).

Диссоциация протона от аминогруппы не влияет на вид спектра. При диссоциации гидроксильных групп хинизаринового кольца изменяется распределение электронной плотности и вследствие этого изменяется вид спектра адриамицина: полосы сдвигаются в длинноволновую область, изменяется относительная интенсивность полос, сложная полоса в видимой области расщепляется на три полосы.

Все дальнейшие измерения проводились нами при $\text{pH} < 8$. Концентрацию адриамицина в каждом анализируемом растворе рассчитывали по интенсивности двух полос (233 и 480 нм).

На рис. 2 приведена зависимость адсорбции адриамицина от pH . Зависимость имеет минимум при $\text{pH} \sim 3$. Наличие минимума, вероятно, связано с изменением состояния поверхности кремнезема при изменении pH : в кислых растворах, при $\text{pH} \leq 2$ поверхность кремнезема имеет положительный заряд вследствие адсорбции протонов из раствора, при $\text{pH} \sim 2$ теряет этот заряд ("точка нулевого заряда"), а при $\text{pH} > 4 - 5$ начинается диссоциация силанольных групп, и на поверхности постепенно накапливается отрицательный заряд [11, с. 912]. Можно предположить, что при низких значениях pH адриамицин адсорбируется на поверхности, образуя водородные связи с положительными центрами, затем при повышении pH слабее связывается с нейтральными силанольными группами, а при дальнейшем повышении pH и появлении на поверхности отрицательных центров образует ион-ионные связи между диссоциированными группами SiO^- и NH_3^+ -группами адриамицина.

Дальнейшее исследование адсорбции адриамицина проводили при физиологическом значении $\text{pH} \sim 7$. Процесс адсорбции протекает довольно быстро, за 0.5 - 2 мин связывается значительное количество антибиотика, за полчаса адсорбция достигает максимума, после чего наблюдается небольшое уменьшение количества адсорбированного адриамицина на поверхности. В работе [12] была обнаружена аналогичная зависимость адсорбции алкалоидов на высокодисперсном кремнеземе и объяснена протекающим в системе параллельно с адсорбцией более мед-

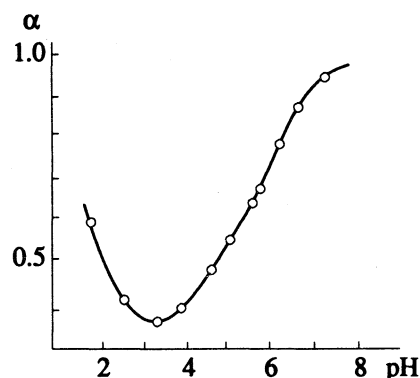


Рис. 2. Зависимость адсорбции адриамицина от pH (исходная концентрация 1×10^{-4} моль/л, навеска кремнезема 0.1 г, общий объем 10 мл, α – доля адсорбированного вещества).

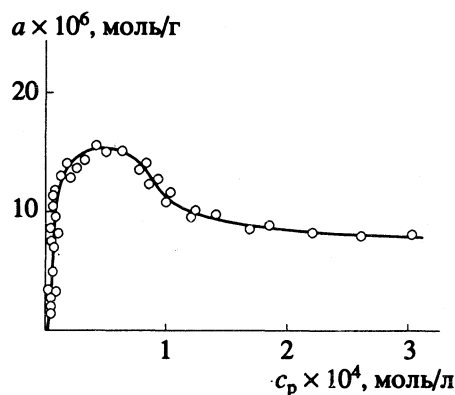


Рис. 3. Изотерма адсорбции адриамицина на высокодисперсном кремнеземе при $\text{pH} 7.0$ (концентрация адриамицина $2.6 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-4}$ моль/л, навеска кремнезема 0.1 г, общий объем 10 мл).

ленным процессом растворения SiO_2 , приводящим к уменьшению его активной поверхности. Учитывая эти данные, в последующих опытах нами было выбрано 30 мин в качестве условного времени установления равновесия, что позволило получать хорошо воспроизводимые результаты.

Изотерма адсорбции адриамицина на высокодисперсном кремнеземе А-300, приведенная на рис. 3, содержит максимум. Наличие максимума на изотерме адсорбции обычно связывают с образованием в растворе ассоциатов адсорбируемого вещества. В литературе это явление подробно описано для красителей, содержащих многоядерные ароматические циклы и склонных благодаря этому к стэкинг-взаимодействию и образованию ассоциатов "стопочного" типа [13, 14]. Данные об ассоциации адриамицина нами в литературе не обнаружены. Изучена ассоциация ряда других антрациклиновых антибиотиков различными физико-химическими методами [2, 3, 15, 16]. Нами была изучена ассоциация адриамицина спектро-

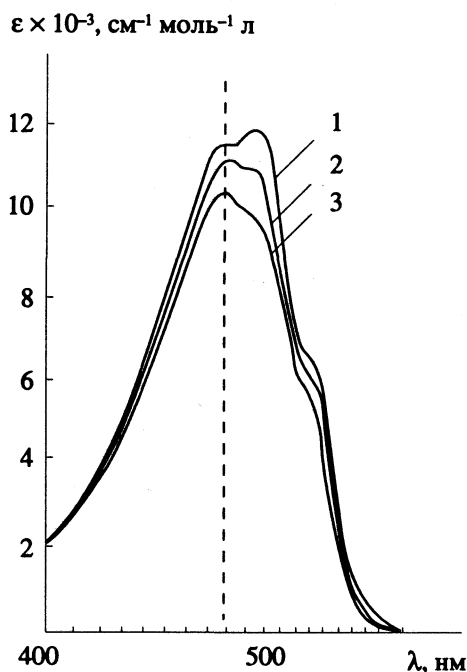


Рис. 4. Спектры поглощения растворов адриамицина различной концентрации: 1 – 5×10^{-6} моль/л, $l = 10$ см; 2 – 5×10^{-5} моль/л, $l = 1$ см; 3 – 5×10^{-4} моль/л, $l = 0.1$ см.

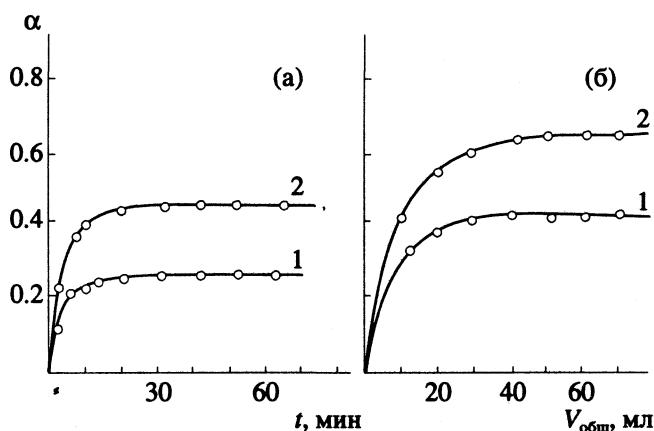


Рис. 5. Десорбция адриамицина с поверхности кремнезема в статических (а) и динамических (б) условиях в воду (1) и 0.14 М раствор NaCl (2), α – доля десорбированного вещества.

фотометрическим методом. В соответствии с [9, с. 182], образование ассоциатов (в простейшем случае – димеров) проявляется в спектрах в изменении вида спектра и/или в отклонении от закона Бера при изменении концентрации. Мы наблюдали аналогичные изменения в спектре адриамицина при изменении концентрации от 5×10^{-6} до 5×10^{-4} моль/л (рис. 4). Константа димеризации, рассчитанная по методу, предложенному в работе [17], из концентрационной зависимости поглощения адриамицина при 480 нм, составляет $(2.0 \pm 0.1) \times 10^3$ л/моль.

Константа адсорбционного равновесия, определенная по уравнению Ленгмюра по начальной ветви изотермы, равна $(1.6 \pm 0.2) \times 10^4$ л/моль.

Полученные данные позволяют предположить, что адриамицин при малых исходных концентрациях адсорбируется на поверхности высокодисперсного кремнезема в виде мономера, а затем при повышении концентрации предпочитает оставаться в растворе и даже десорбироваться с поверхности для образования в растворе димеров.

Десорбцию адриамицина с поверхности кремнезема в воду и физиологический раствор (0.14 М раствор NaCl) изучали в условиях, моделирующих статическую и динамическую десорбцию. В первом случае навеску 0.1 г кремнезема с известным содержанием адсорбированного адриамицина заливали 25 мл воды или раствора NaCl и через определенные промежутки времени отбирали пробы по 2.5 мл, центрифугировали и определяли равновесную концентрацию адриамицина. Во втором случае (динамические условия) навеску кремнезема с адсорбированным антибиотиком (0.05 г) заливали 10 мл воды или физиологического раствора, через час центрифугировали, тщательно отделяли раствор и в нем определяли концентрацию адриамицина, а навеску снова заливали такой же порцией растворителя, пытаясь таким образом “смыть” как можно больше адсорбированного вещества. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 5. В обоих случаях в физиологический раствор десорбируется больше вещества, чем в воду, что характерно для адсорбатов, связанных с поверхностью ионными связями. При динамических условиях максимальное относительное количество десорбируемого вещества больше, однако и в этих условиях полная десорбция не наблюдается, что указывает на возможность многоцентрированной адсорбции адриамицина на поверхности кремнезема с участием как ионных, так и водородных связей [11, с. 895].

Таким образом, оптимальные условия адсорбции адриамицина при комнатной температуре из водного раствора на высокодисперсном кремнеземе А-300 следующие: pH ~ 7, концентрация исходного раствора до 1×10^{-4} моль/л, время контакта раствора с адсорбентом 30 - 40 мин. При этих условиях адсорбируется 17 мкмоль/г (10 мг) адриамицина. В связывании с поверхностью, по-видимому, принимают участие положительно заряженные NH_3^+ -группы и группировки, способные образовывать водородные связи с силанольными группами кремнезема. Адриамицин располагается на поверхности в виде мономерных молекул в отличие от растворов, где он склонен к образованию ассоциатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного Комитета по научно-техническому прогрессу Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машиковский М.Д.* Лекарственные средства. Т. 2. М.: Медицина, 1987. С. 460.
2. *Schütz H., Collmick F.A., Stutter E.* // Stud. Biophys. 1979. V. 75. No. 2. P. 147.
3. *Chaires J.B., Dattagupta N., Crothers D.M.* // Biochemistry. 1982. V. 21. No. 17. P. 3933.
4. *Samori B., Rossi A., Pellerano J.D. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1987. No. 10. P. 1419.
5. Патент США 4 963 364 // РЖХимия. 1991. 16 О 300 П.
6. *Tanada S., Nakamura T., Tanina T. et al.* // Chem. Express. 1990. V. 5. No. 6. P. 437.
7. *Власова Н.Н., Давиденко Н.К. и др.* // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. № 12. С. 1277.
8. *Hirayama K.* Handbook of Ultraviolet and Visible Absorption Spectra of Organic Molecules. N.Y.: Plenum Press, 1967. P. 287.
9. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. 614 с.
10. *Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К.* Справочник биохимика. М.: Мир, 1991. С. 209.
11. *Айлер Р.* Химия кремнезема. Т. 1, 2. М.: Мир, 1982. 1127 с.
12. *Ильченко А.В.* Иммобилизация некоторых алкалоидов на поверхности дисперсных кремнеземов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев, 1992.
13. *Giles C.H., Rahman S.M.K., Smith D.* // J. Chem. Soc. 1961. No. 3. P. 1209.
14. *Giles C.H., Easton J.A., McKay R.B.* // Ibid. 1964. No. 11. P. 4495.
15. *Barthelemy-Clavey V., Marizot J.-C., Dimicoli J.-L.* // FEBS Lett. 1974. V. 46. No. 1. P. 5.
16. *Chaires J.B., Dattagupta N., Crothers D.M.* // Biochemistry. 1982. V. 21. No. 17. P. 3927.
17. *Schwarz G., Klose S., Baltazar W.* // Eur. J. Biochem. 1970. V. 12. No. 3. P. 454.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ЦИРКУЛЯЦИОННАЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ
ФЛЮИДНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

© 1993 г. В. П. Чижков, Н. Э. Варивончик

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 25.02.93 г.

Обсуждены принципы и перспективы развития препаративной циркуляционной сверхкритической флюидной хроматографии. Способ повторения циклов с изменением последовательности включения колонок, разработанный ранее для газовой и жидкостной хроматографии, распространен на область сверхкритической флюидной хроматографии. На основе результатов теоретического анализа и расчетов установлено, что циркуляционные системы с двумя колонками, заполненными частицами сорбента диаметром от 25 до 75 мкм, характеризуются высокой разрешающей способностью, которая сочетается с низкими перепадами давления по колонкам и возможностью разделения сложных смесей веществ с коэффициентами разделения $\alpha \geq 1.05$ при программировании длины слоя сорбента и в режиме ступенчатой хроматографии.

Циркуляционная хроматография – вариант хроматографии, при котором разделяемая смесь веществ неоднократно пропускается через одну и ту же хроматографическую колонку или систему колонок. Принципы и теория циркуляционной газовой (ГХ) и жидкостной (ЖХ) хроматографии освещены в обзорах [1 - 3] и обобщающих статьях [4, 5]. В последние годы возрос интерес исследователей к изучению функциональных возможностей сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) [6, 7]. В настоящей работе обсуждаются принципы и перспективы развития препаративной циркуляционной СФХ.

Циркуляционная СФХ впервые реализована в [8, 9] и сравнена с ЖХ [8]. Циркуляционная ЖХ получила распространение в основном как препаративный метод [10] и используется для выделения в количествах от миллиграммов до нескольких граммов чистых соединений для химических, физических и биологических исследований [10]. Полезность препаративной циркуляционной ЖХ подтверждается публикациями [10 - 13].

Препаративная СФХ может служить альтернативой ЖХ и ГХ [7 - 9], так как флюиды по плотности и растворяющей способности сопоставимы с жидкими растворителями [14], а по коэффициентам диффузии и вязкости приближаются к газам. Метод СФХ позволяет воздействовать на удержание путем регулирования или программирования температуры, давления и (или) плотности, посредством изменения свойств неподвижной фазы и путем добавления модификаторов в подвижную фазу. В препаративной СФХ применяют колонки [7 - 9], аналогичные тем, которые распространены в ЖХ. Углекислый газ, наиболее часто используемый в качестве сверхкритического флюида, благодаря низкой критической тем-

пературе (31.1°C) обеспечивает разделение термолabileльных соединений различных классов без их деструкции [6, 14].

При применении диоксида углерода в качестве сверхкритического флюида препаративная СФХ обладает некоторыми преимуществами по сравнению с ЖХ: 1) используется относительно дешевая, пожаробезопасная и нетоксичная подвижная фаза; 2) облегчается отделение растворенных веществ от подвижной фазы [7 - 9]; 3) при разделении органических веществ можно использовать пламенно-ионизационный детектор; 4) сохраняется ценная отличительная особенность СФХ – возможность варьирования времен удерживания изменением плотности подвижной фазы.

Сравнение циркуляционных систем ЖХ и СФХ позволяет выявить различия в принципе действия систем и в аппаратном оформлении процессов.

Наиболее известный [10] метод препаративной циркуляционной ЖХ впервые реализован в [15] и поясняется схемой рис. 1а [16]. В положении крана 5, изображенном сплошными линиями, обеспечивается обычный режим препаративной ЖХ. Циркуляцию хроматографической полосы осуществляют в потоке проявителя в другом положении крана 5 за счет нагнетающего действия насоса 1. В этом положении реализуется принцип замкнутой петли [17, 18], что позволяет направлять группу неразделенных компонентов вновь на вход в колонку 3. Разделение многокомпонентной смеси, содержащей сильно сорбирующиеся вещества, осложняется наложением группы неразделенных компонентов на зоны сильно сорбирующихся веществ, оставшихся в колонке после переключения крана 5 в положение, указанное пунктирными линиями.

Принцип действия циркуляционной системы СФХ [9] поясняется схемой рис. 1б. В системе СФХ сохраняются все основные элементы, характерные для ЖХ. К ее особенностям следует отнести наличие дополнительной колонки 3' [9], аналогичной основной [8], регулятора противодействия 6 [14] и специальной линии подачи подвижной фазы (CO_2) из баллона, содержащей насос 1', параллельно которому подключается второй регулятор противодействия 6'. Значительная часть элементов системы СФХ располагается в термостате 8.

Описанная [9] система СФХ имеет преимущества при разделении многокомпонентных смесей. В положении крана 5, изображенном сплошными линиями, обеспечивается обычный режим препаративной СФХ [7, 14]. В этом положении из колонки 3 удаляют слабо сорбирующиеся компоненты. Устанавливая кран 5 в другое положение, группу неразделенных компонентов переводят за счет нагнетающего действия насоса 1 в колонку 3' и изолируют с остановкой потока, переключая кран 5 в исходное положение. В исходном положении удаляют сильно сорбирующиеся компоненты, а затем группу веществ, изолированных на колонке 3', подвергают процессу разделения по принципу замкнутой петли в двухколоночной системе [17, 18]. Циркуляцию хроматографической полосы осуществляют в положении крана 5, указанном пунктирными линиями за счет нагнетающего действия насоса 1.

Перспективной представляется [19] циркуляционная система СФХ, показанная на рис. 2. Подобные системы применялись [20 - 24] в ГХ и ЖХ как альтернатива циркуляции по принципу замкнутой петли. Разделяемую смесь с помощью дозатора 2 вводят в поток подвижной фазы, проба проходит через кран 5' и поступает в колонку 3. Частично разделенные хроматографические зоны из колонки 3 через кран 5, фиксируемые пламенно-ионизационным детектором 4, переходят в колонку 3'. В момент полного перехода пробы из колонки 3 в колонку 3' краны 5 и 5' поворачивают во второе рабочее положение, показанное пунктирными линиями, при котором последовательность включения колонок 3 и 3' по ходу движения проявителя изменяется на обратную, а направление движения проявителя в колонках остается без изменения. Проба проходит колонку 3' и через краны 5 и 5' возвращается в колонку 3. Краны снова поворачивают в исходное положение и цикл повторяют. Данные [25] позволяют предполагать возможность совмещения в единой схеме рис. 2 циркуляционной ГХ и СФХ.

Разделение многокомпонентной смеси начинают в положении крана 5', указанном сплошными линиями, и положении крана 5, обозначенном пунктирными линиями. После удаления слабо сорбирующихся компонентов, кран 5 устанавливают в положение, показанное сплошными линиями,

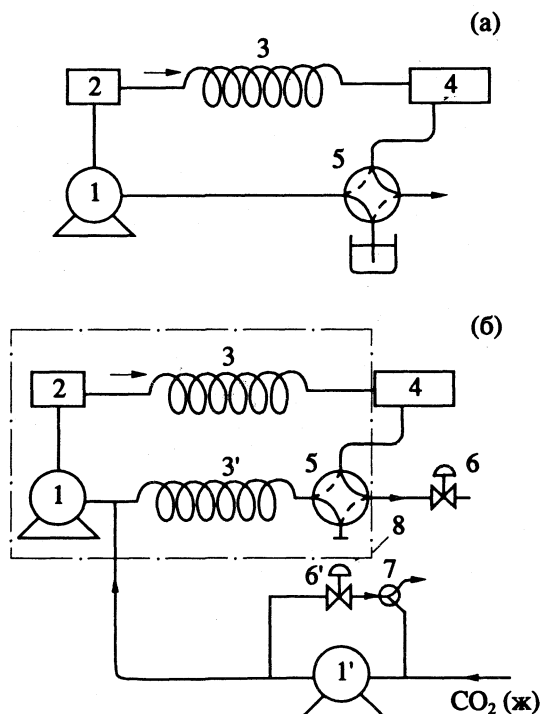


Рис. 1. Циркуляционные системы для ЖХ (а) и СФХ (б): 1, 1' – насосы; 2 – дозатор; 3, 3' – колонки; 4 – УФ-детектор; 5 – кран; 6, 6' – регулятор противодействия [14]; 7 – кран; 8 – термостат.

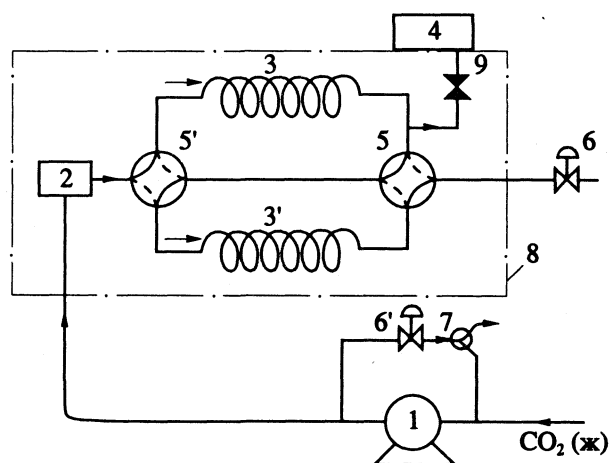


Рис. 2. Циркуляционная система СФХ: 1 – насос; 2 – дозатор; 3, 3' – колонки; 4 – пламенно-ионизационный детектор; 5, 5' – краны; 6, 6' – регуляторы противодействия; 7 – кран; 8 – термостат; 9 – ресептрик [14].

ями, и группу неразделенных компонентов переводят в колонку 3'. Кран 5 переключают в исходное положение и удаляют сильно сорбирующиеся вещества. Группу веществ, изолированных на колонке 3', подвергают процессу тонкого разделения по принципу повторения циклов с изменением последовательности включения колонок 3 и 3' [26, 27].

Эксперименты [8, 9] выполнены на колонках длиной по 25 см и диаметром 10 мм, заполненных частицами сорбента (насадки) диаметром $d_p = 5$ мкм. Теоретическую оценку параметров тонкого разделения бинарных смесей циркуляционной ЖХ и СФХ на колонках длиной по 25 см с частицами сорбента диаметром $d_p \leq 10$ мкм проводили в [5, 19]. Перспективным представляется также использование частиц с $d_p \geq 25$ мкм. При применении больших частиц насадки дорогостоящий метод суспензионного заполнения колонок может быть заменен доступным и дешевым сухим способом их приготовления [10]. Такие насадки обычно намного дешевле [10] и работают при меньших перепадах давления. Воздействие перепада давления по колонкам при СФХ обсуждается в [8, 14]. В условиях слишком высокого перепада давления плотность на выходе из колонки существенно уменьшается, что приводит к повышенным коэффициентам емкости на выходе и, следовательно, к уширению пиков [14].

Так как эксперименты [8, 9] и данные расчетов [5, 19] не позволяют получить представление о циркуляционной СФХ на колонках с частицами сорбента диаметром $d_p \geq 25$ мкм, нами предпринята попытка решения этой задачи в теоретическом плане.

Оценка параметров проводилась на основе результатов проведенного [5, 19] теоретического анализа циркуляционного процесса тонкого разделения. Сравнимые параметры суммированы в табл. 1. Длина L_0 каждой из двух колонок циркуляционной системы СФХ (рис. 16 или 2) была выбрана равной 100 см при диаметре колонок $d = 10$ мм. В варианте использования частиц диаметром $d_p \geq 25$ мкм колонки относительно большой длины часто применяют в циркуляционной ЖХ [10].

С учетом данных [10, 28] наименьшее значение коэффициента разделения α было выбрано равным ~ 1.05 . При разделении многокомпонентных смесей, ряда изомеров и изотопозамещенных соединений малые коэффициенты α неизбежны [10, 20, 28]. Они неизбежны также и в том случае, когда исследователь стремится к применению “универсальной” системы разделения [10, 28], обеспечивающей на одном и том же сорбенте разделение смесей с широким диапазоном изменения α . Критерий разделения $R = 1.5$ соответствует разделению до нулевой линии между интересующими исследователя пиками. Значения коэффициентов диффузии D_m , вязкость η и плотность ρ подвижной фазы взяты из [14] и по определению [14] называются величинами сорбата малого размера (низкая плотность), сорбата промежуточного размера (средняя плотность) и сорбата большого размера (высокая плотность).

Высоту H , эквивалентную теоретической тарелке, и линейную скорость u подвижной фазы определяли по ранее полученным уравнениям:

$$H = 3.464 \left[\frac{0.9 + 1.8k + 1.9k^2}{(1+k)^2} \right]^{1/2} d_p, \quad (1)$$

$$u = 3.464 \left[\frac{(1+k)^2}{0.9 + 1.8k + 1.9k^2} \right]^{1/2} \frac{D_m}{d_p}, \quad (2)$$

где k – коэффициент емкости.

Время тонкого разделения бинарной смеси [5, 19] определяется из уравнения:

$$t_R = 16R^2H(1+k)^3/(\alpha-1)^2uk^2. \quad (3)$$

Подставляя H и u из (1) и (2) в (3) и дифференцируя (3) по k , найдем минимальное значение t_R , которое соответствует $k_{\text{опт}} \approx 1$. Уравнения для H и u при $k = 1$ применялись также в работах [5, 19, 23].

Таблица 1. Параметры процесса циркуляционной СФХ

d_p	α	$D_m \times 10^5$	$\eta \times 10^{10}$	ρ	$K \times 10^9$	H	$u \times 10^2$	$\Delta p \times 10^2$	m	Δt	n	n'	V	V_0	q'
25	1.053	3.5	7.0	0.79	6.9	3.71	4.4	8.9	~ 5	72.0	53908	21563	0.67	~ 241	10
25	1.053	3.5	7.0	0.79	6.9	17.7	21	21	~ 23	15.7	53908	4688	3.20	~ 1152	47
35	1.050	7.8	5.0	0.54	13.5	3.71	6.9	5.1	~ 8	45.0	61608	15402	0.72	~ 259	14
35	1.050	7.8	5.0	0.54	13.5	11.90	22	16.3	~ 24	15.0	61608	5134	2.30	~ 828	45
75	1.051	35	2.0	0.28	62.0	3.71	15	1.0	~ 16	22.5	57502	7188	0.81	~ 292	30
75	1.051	35	2.0	0.28	62.0	5.52	22	1.5	~ 24	15.0	57502	4792	1.19	~ 428	45

Примечания. Критерий разделения $R = 1.5$, коэффициент емкости $k = 1$, продолжительность разделения $t_R = 6$ ч, длина колонок $2L_0 = 200$ см; α – коэффициент разделения; D_m – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; η – вязкость подвижной фазы, $\text{кг}/\text{с}/\text{см}^2$; ρ – ее плотность, $\text{г}/\text{см}^3$; K – коэффициент проницаемости (при $k = 0.41$), см^2 ; H – высота, эквивалентная теоретической тарелке (выражена в d_p); u – линейная скорость подвижной фазы, $\text{см}/\text{с}$; Δp – перепад давления, МПа; m – число полуциклов; Δt – длительность полуцикла, мин; n – общая эффективность (число теоретических тарелок); n' – эффективность колонок длиной $2L_0$; V – скорость подвижной фазы (при $d = 10$ мм), $\text{г}/\text{мин}$; V_0 – расход подвижной фазы в отсутствие рецикла, г ; q' – количество вводимой пробы, мг .

Перепад давления по колонкам Δp и весовую скорость подвижной фазы V вычисляли, используя известные уравнения:

$$\Delta p = \frac{\eta}{K} 2L_0 u,$$

$$V = \frac{\pi d^2}{4} \kappa u,$$

где κ – доля сечения колонки, занятая подвижной фазой, и K – коэффициент проницаемости

$$K = \frac{d_p^2}{180} \frac{\kappa^3}{(1 - \kappa)^2}.$$

Расход подвижной фазы за время t_R при отсутствии рецикла определяли из уравнения

$$V_0 = V t_R.$$

Общую эффективность, выраженную в числах теоретических тарелок n , оценивали на основе уравнения тонкого разделения [5, 19]

$$n = L/H = [4R(k+1)/(\alpha-1)k]^2,$$

где L – длина слоя сорбента, пройденная пробой разделяемой смеси в процессе циркуляции.

Число полуциклов m и длительность полуцикла Δt определяли, исходя из соотношений

$$m = L/L_0,$$

$$\Delta t = t_R/m.$$

Если разделение бинарной смеси, характеризующее заданным R , завершается в тот момент, когда полоса хроматографируемых соединений размывается на всю длину L_0 одной из колонок, то этому положению [5] отвечает число полуциклов

$$m = R(1+k)/\gamma_0(R+1)(\alpha-1)k, \quad (4)$$

где γ_0 – поправочный множитель (при $R = 1.5$ получим $\gamma_0 \approx 1.0$ [5]).

Из табл. 1 видно, что изучаемые циркуляционные системы с частицами насадки относительно большого размера могут обеспечить разделение бинарных смесей с α вплоть до 1.05 за время, не превышающее восьмичасового рабочего дня химика (при $k = 1$ и $R = 1.5$). Значения $H = 3.71 d_p$, приведенные в табл. 1, соответствуют условиям [5, 19]

$$u = 3.23 D_m / d_p = 3.16 u_{\text{опт}},$$

$$H = 3.71 d_p = 1.58 H_{\text{мин}},$$

где $u_{\text{опт}}$ – скорость подвижной фазы, отвечающая минимальному значению H ($H_{\text{мин}} \approx 2 d_p$). В рассматриваемых условиях величина $R = 1.5$ достигается тогда, когда полоса хроматографируемых соединений занимает лишь часть колонки длиной L_0 .

Другие величины H , приведенные в табл. 1, соответствуют более высоким значениям скоростей подвижной фазы и отвечают приближенно условиям [5, 19], при которых справедливо уравнение (4). В этих условиях число полуциклов воз-

Таблица 2. Перегрузка (β^2), число полуциклов (m_x), время ($t_{R,x}$) и расход подвижной фазы (V_x^0) в зависимости от коэффициента обогащения ($\epsilon_x = \alpha_x - 1$); $d_p = 25$ мкм и $H = 17.7 d_p$

$\epsilon_x \times 10^{-2}$	β^2	m_x	$t_{R,x}$, мин	V_x^0 , г
5.3	1.0	23	360	1152
6.0	1.1	20	247	790
7.0	1.2	17	186	545
8.0	1.3	15	143	458
9.0	1.4	13	113	362
10.0	1.5	12	91	291
20.0	2.2	6	23	74
30.0	2.8	4	10	32

растает до $m \approx 24$, а количество пробы смеси, вводимой в колонку при отсутствии перегрузки [10], увеличивается до $\sim 4.5q$, т.е. пропорционально росту H [21] и длине слоя сорбента, проходимой пробой в процессе разделения [10, 28].

Во всех вариантах разделения СФХ, представленных в табл. 1, весовой расход подвижной фазы невелик, что позволяет выполнять препаративные разделения без рецикла подвижной фазы, т.е. по принципу, аналогичному и наиболее часто применяемому в препаративной циркуляционной ГХ [1 - 3, 21]. С целью экономии подвижной фазы не исключается, естественно, и возможность работы по более сложной схеме с рециклом, изображенной на рис. 16, или по схеме с двумя циклами, описанной в [5, 26].

При разделении веществ с $\alpha_x > \alpha$ циркуляционный процесс целесообразно осуществлять в режиме ступенчатой хроматографии [29], когда перегрузку β^2 и число полуциклов m определяют по уравнениям [5]:

$$\beta^2 = 1.25[(\alpha_x - 1)/(\alpha - 1)]^{1/2} - 0.225,$$

$$m_x = R(1+k)/(R+1)(\alpha_x - 1)k.$$

Результаты расчетов для системы СФХ с $d_p = 25$ мкм и $H = 17.7 d_p$ (см. табл. 1) суммированы в табл. 2. С ростом коэффициента α_x существенно увеличивается нагрузка [10] системы. Дальнейшее увеличение α_x от 1.4 до 2 (разделение без циркуляции) дает ~ 10 -кратное увеличение в нагрузке [10].

Таким образом, циркуляционные системы (рис. 16 и 2) отвечают требованиям “универсальной” системы разделения [10], обеспечивающей не только тонкое разделение с предельным значением α , но и применимой для эффективного использования при разделении веществ с $\alpha_x > \alpha$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zabokritsky M.P., Chizhkov V.P., Rudenko B.A.* // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1983. V. 6. P. 460.
2. *Zabokritsky M.P., Chizhkov V.P., Rudenko B.A.* // *Ibid.* 1985. V. 8. P. 170.
3. *Забокрицкий М.П., Чижков В.П., Руденко Б.А.* // *Успехи химии.* 1984. Т. 53. С. 1572.
4. *Чижков В.П.* // Там же. 1971. Т. 40. С. 161.
5. *Чижков В.П., Варивончик Н.Э.* // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. № 5. С. 1042.
6. *Chester T.L., Pinkston J.D., Raynie D.E.* // *Anal. Chem.* 1992. V. 64. P. 153R.
7. *Berger C., Perrüt M.* // *J. Chromatogr.* 1990. V. 505. P. 37.
8. *Saito M., Yamauchi Y.* // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1983. V. 11. P. 741.
9. *Saito M., Yamauchi Y.* // *J. Chromatogr.* 1990. V. 505. P. 257.
10. *Препаративная жидкостная хроматография* / Под ред. Б. Бидлингмейера. Пер. О.Г. Ларионова. М.: Мир, 1990. С. 258.
11. *Crary J.R.* // *J. Chromatogr.* 1989. V. 462. P. 85.
12. *Kubo I., Nakatsu T.* // *LC - GC.* 1990. V. 8. P. 933.
13. *Letter W.S.* // *J. Chromatogr.* 1992. V. 590. P. 169.
14. *Сверхкритическая флюидная хроматография* / Под ред. Р. Смита. Пер. М. Короткова под ред. В. Березкина. М.: Мир, 1991. С. 290.
15. *Porath J., Bennich H.* // *Arch. Biochem. Biophys.* 1962. Suppl. I. P. 152.
16. *Martin M., Verllon F., Eon C., Guiochon G.* // *J. Chromatogr.* 1976. V. 125. P. 17.
17. *Porter R.S., Johnson J.F.* // *Nature.* 1959. V. 183. P. 391.
18. *Porter R.S., Johnson J.F.* // *Ibid.* 1959. V. 184. P. 978.
19. *Чижков В.П., Варивончик Э.А., Горячко Ю.В. и др.* // *Журн. аналит. химии.* 1990. Т. 45. С. 1798.
20. *Chizhkov V.P., Sinitsina L.A.* // *J. Chromatogr.* 1975. V. 104. P. 327.
21. *Chizhkov V.P., Yuchina G.A., Sinitsina L.A., Rudenko B.A.* // *Ibid.* 1976. V. 120. P. 35.
22. *Chizhkov V.P., Pavlov S.S., Sterhov N.V. et al.* // *Talanta.* 1987. V. 34. P. 227.
23. *Забокрицкий М.П., Ландау В.В., Чижков В.П.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1990. № 5. С. 1052.
24. *Забокрицкий М.П., Ландау В.В., Чижков В.П.* // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. С. 2175.
25. *Liu Y., Yang F.J.* // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. P. 926.
26. *Чижков В.П., Самогил И., Скорняков Э.П.* Способ хроматографического разделения газовых смесей и прибор для его осуществления: А. с. 160363 СССР // Б. И. 1964. № 3.
27. *Чижков В.П., Усоров М.И.* Способ импульсной циркуляционной хроматографии: А. с. 345433 СССР // Б. И. 1972. № 22.
28. *Препаративная газовая хроматография* / Под ред. А. Златкиса и В. Преториуса. Пер. С. Орловского под ред. В. Березкина и К. Сакодынского. М.: Мир, 1974. С. 408.
29. *Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М.* Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. С. 442.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 519.1

“ЦЕПНЫЕ” ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ ЗАДАЧ “СТРУКТУРА–СВОЙСТВО”

© 1993 г. Н. В. Витюк

Одесский институт инженеров морского флота

Поступила в редакцию 26.10.92 г.

Предложено рассматривать члены последовательности чисел, указывающих количество вершин в ветвях молекулярного графа, как элементы цепной дроби, которой соответствуют “цепные” топологические индексы. Показано, что “цепные” индексы в полной мере отражают степень разветвленности графа и допускают его воссоздание по заданному значению индекса. Установлено, что предложенные индексы хорошо коррелируют с основными физико-химическими свойствами алканов. Показаны пути распространения подхода на гетероатомные системы.

В решении проблемы химического прогнозирования особое место занимают топологические подходы, использующие только информацию, содержащуюся в структурной формуле исследуемого соединения [1]. В таких подходах молекулу изображают молекулярным графом, в котором атомы представлены вершинами, а соединяющие их связи – ребрами, при этом атомы водорода обычно не включаются в граф [2].

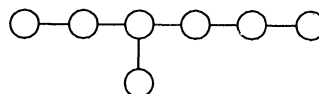
Для установления связи “структура–свойство” соотносят величину свойства данной молекулы с некоторым числом – топологическим индексом, однозначно характеризующим ее молекулярный граф. Несмотря на то, что уже известно более 50 топологических индексов [3, 4], проблема их конструирования не исчерпана, так как распространенные индексы более чувствительны к изменению размера молекул, чем к степени их ветвления [5].

В последнее время сформулировано дополнительное требование к топологическим индексам – возможность решения обратной задачи, т.е. по значениям индекса описать структуры молекул, величина искомого свойства которых лежит в заданном интервале. Такая задача решена в [6] для индекса Рандича и показана существенная роль переборных процедур на основе предложенных авторами критериев отбраковки структурных элементов молекулярного графа.

В настоящей работе на примере алканов предлагается новый класс топологических индексов, основанный на описании молекулярных графов с помощью цепных дробей [7]. Цепные дроби привлекались в [8] для задания положения выделенных фрагментов в молекуле, но математический аппарат теории цепных дробей можно использовать и для описания структуры молекулы в целом. При этом естественным образом передается степень ветвления молекулы, чем достигается

высокая разрешающая способность подхода для изомеров алкана.

Опишем молекулярный граф с помощью числовой последовательности. В случае гомоядерного молекулярного графа с n вершинами положение узла естественно определить числом вершин в ветвях графа. Тогда, например, молекулярный граф, соответствующий 3-метилгексану ($n = 7$)



можно описать числами 7, 3, 2 и 4. Составим из них последовательность (7; 4; 3; 2), первый элемент которой указывает общее количество вершин, а остальные элементы расположены в порядке убывания.

Согласно теории цепных дробей, последовательность натуральных чисел ($a_0; a_1; a_2; \dots$) можно рассматривать как элементы цепной дроби

$$[a_0; a_1, a_2, \dots] = a_0 + \frac{1}{a_1 + \frac{1}{a_2 + \dots}} = \alpha, \quad (1)$$

представимой определенной десятичной дробью α . Каждому вещественному числу соответствует единственная цепная дробь [7], поэтому по значению α однозначно восстанавливается исходный кортеж чисел ($a_0; a_1; a_2; \dots$).

Таким образом, цепной дроби [7; 4, 3, 2], характеризующей молекулярный граф 3-метилгексана, соответствует число $\alpha = 7.2333333$, представляющее в силу однозначности подхода “цепной” топологический индекс для данного молекулярного графа. Поскольку вклад элемента a_i цепной дроби в значение α уменьшается с ростом i , то использованием убывающей последовательности чисел вершин в ветвях графа мы задаем наибольший вес самым длинным ветвям, опреде-

Таблица 1

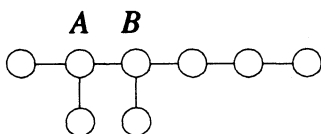
Граф	α	β	γ
I	6	6	6
II	6.2272727	5.7727273	5.2272727
III	6.2941176	5.7058824	4.2941176
IV	8.15625	7.84375	7.15625
V	8.1911164	7.8088836	6.1911164
VI	8.2360686	7.7639314	5.2360686

ляющим в конечном итоге размеры разветвленной молекулы.

Из индекса α по формуле

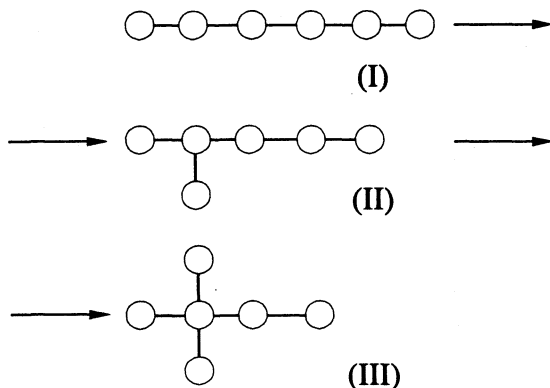
$$\beta = \text{int}(\alpha) - \text{frac}(\alpha), \quad (2)$$

где $\text{int}(\alpha)$ и $\text{frac}(\alpha)$ – целая и дробная части числа α , вводится индекс β . Указывая в качестве первого элемента цепной дроби длину максимальной цепи в молекулярном графе, получим индекс γ . Таким образом, структура 3-метилгексана передается индексами $\alpha = 7.2333333$, $\beta = 6.7666667$ и $\gamma = 6.2333333$. Данный подход можно распространить и на многоузловые молекулярные графы, создавая цепную дробь из убывающей последовательности чисел, определяющих положения всех узлов в графе. Например, для молекулярного графа 2,3-диметилгексана ($n = 8$)

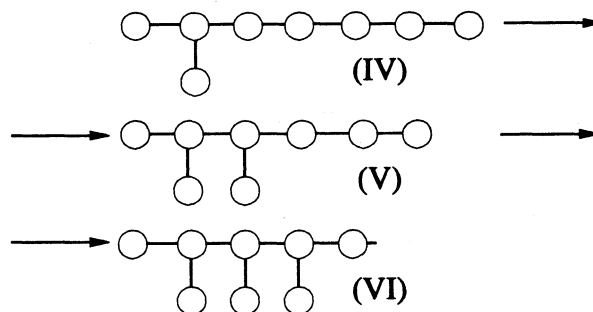


положения узлов можно описать двумя наборами чисел: 2, 2, 5 для узла A и 3, 2, 4 для узла B. Топологический индекс α для упорядоченного кортежа чисел (8; 5; 4; 3; 2; 2; 2) равен 8.1911164.

Допуская, что граф “цепь” менее разветвлен, чем граф “дерево”, а граф “дерево” менее разветвлен, чем граф “звезда”, и что среди деревьев более разветвленным является дерево с большим числом ветвей [9], определим “цепные” индексы для серий молекулярных графов с возрастающей разветвленностью, но с одинаковым числом вершин



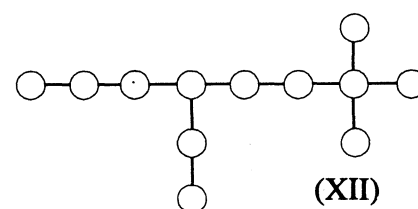
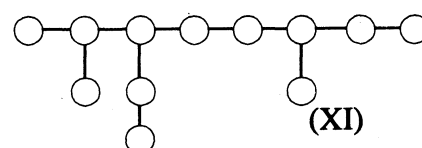
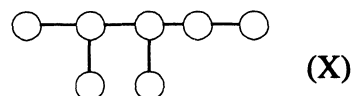
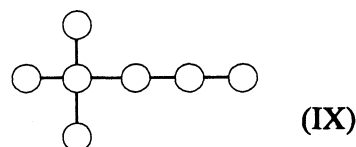
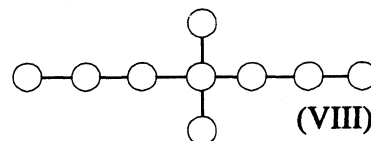
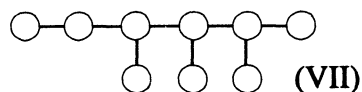
и



Значения α , β и γ для графов I - VI приведены в табл. 1.

Из рассмотрения таких серий графов с возрастающей разветвленностью (от графа “дерево” к графу “звезда”) следует, что с ростом разветвленности графа соответствующий ему индекс α увеличивается, а индексы β и γ уменьшаются, т.е. предложенные топологические индексы могут служить мерой разветвленности молекулярного графа.

Разделяющая способность “цепных” топологических индексов иллюстрируется значениями α , β и γ для изоспектральных графов (VII и VIII) [5], графов с одинаковыми индексами Винера (IX и X) [5] и графов с одинаковыми индексами Балабана (XI и XII) [5] (табл. 2).



Для определения прогнозирующей способности “цепных” топологических индексов рассматривалась их корреляция с некоторыми физико-химическими свойствами алканов. На базе данных для всех изомеров от пентана до нонана включительно [10, 11] получены регрессионные уравнения для температуры кипения ($t_{\text{кип}}$, °C); критической температуры ($t_{\text{кр}}$, °C); критического давления ($p_{\text{кр}}$, атм); молярного объема (V , см³/моль) при 20°C; теплоты испарения (H_v , кДж/моль) при 25°C; энтропии образования (S_f° , Дж/(К моль)) при 25°C:

$$x = x_0 + k\beta, \quad (3)$$

коэффициенты которых приведены в табл. 3 (где R – коэффициент корреляции, F – критерий Фишера, s – стандартное отклонение, n – число структур). Эти уравнения по качеству регрессии сопоставимы с соответствующими много регрессионными уравнениями, полученными в [12], однако линейные двухпараметровые уравнения (3) существенно упрощают решение обратной задачи, т.е. генерацию структур молекул, величина искомого свойства которых лежит в заданном интервале значений β .

Для проведения переборных процедур необходимо сформулировать критерии отбора структурных элементов, из которых можно построить молекулярный граф. Проиллюстрируем возникновение таких критериев в рамках предложенного подхода на примере воссоздания молекулярного графа 3-метилгексана по значению его “цепного” индекса β . Переход от β к α осуществляется по формуле

$$\alpha = 2 + \text{int}(\alpha) - \text{frac}(\alpha) = 2 + 6 - 0.76666667 = 7.2333333.$$

Восстановим цепную дробь [$a_0; a_1, a_2, \dots$] по значению α . Для $\alpha = 7.2333333$ получим последовательность чисел (7; 4; 3; 2; 39682; 1; ...). Очевидно, что число 39682, значительно превышающее количество вершин в данном графе ($a_0 = 7$), не имеет физического смысла и перед ним следует прервать ряд, т.е. использовать кортеж чисел (7; 4; 3; 2), по которому легко воссоздать структуру 3-метилгексана.

Таким образом, для прогнозирования структуры алкана с заданным свойством по соответствующему уравнению обратной регрессии

$$\beta = \beta_0 + k'x \quad (4)$$

для искомого значения свойства определяется величина $\alpha = f(\beta)$, по которой воссоздается граф. Поскольку регрессионные уравнения (4), коэффициенты которых приведены в табл. 4, имеют статистический характер, то отбраковкой последовательности чисел, для которой $a_i \geq a_0$ и соответствующим усечением рядов можно “снять” математическую однозначность в преобразовании десятичной дроби в цепную. Таким образом, к мо-

Таблица 2

Граф	α	β	γ
VII	9.19098	8.80902	6.19098
VIII	9.23656	8.76344	7.23656
IX	7.22641	6.77359	5.22641
X	7.23241	6.76759	5.23241
XI	12.136920	11.863080	8.136290
XII	12.139635	11.860365	8.139635

Таблица 3

x	x_0	k	R	F	s	n
$t_{\text{кип}}$	-99.43	27.30	0.98	2995	9.8	48
$t_{\text{кр}}$	43.35	31.44	0.96	24186	11.2	70
$p_{\text{кр}}$	42.03	-1.99	-0.89	16226	1.23	70
V	47.23	14.62	0.99	119438	2.78	69
H_v	4.10	4.38	0.94	14531	1.90	69
S_f°	40.84	8.34	0.93	20911	4.38	70

Таблица 4

x	β_0	k'	x	β_0	k'
$t_{\text{кип}}$	3.762	0.035	V	-2.953	0.067
$t_{\text{кр}}$	-0.615	0.029	H_v	0.124	0.201
$p_{\text{кр}}$	18.321	-0.396	S_f°	-3.259	0.105

лекулярному графу 3-метилгексана кодируемого кортежом (7; 4; 3; 2) приводят после усечения числовые последовательности, полученные преобразованием в цепную дробь индекса α из интервала $7.2330 \leq \alpha \leq 7.2335$.

Определим структуру алкана, имеющего молярный объем $V = 130$ см³/моль. Согласно (4), искомым молекулярный граф характеризуется “цепным” индексом $\beta = 5.718$ или $\alpha = 6.28153$. Данному α соответствует цепная дробь [6; 3, 1, 1], т.е. шестивершинный граф с одновершинными ветвями, отходящими из третьей вершины. Поскольку в описании такой конструкции используются только пять вершин из заданных шести, то она логично дополняется шестой вершиной, непосредственно соединенной с узлом. В результате приходим к молекуле 2,2-диметилбутана ($V = 132.744$ см³/моль). Об устойчивости решения свидетельствует то, что к кортежу (6; 3; 1; 1) приводят (с применением критерия отбраковки) значения α из интервала $6.2790 \leq \alpha \leq 6.2860$.

Определим структуру алкана с критической температурой 270°C. Согласно (4), искомым молекулярный граф характеризуется величиной $\alpha = 8.733379$. По кортежу чисел (8; 1; 2; 1; 3), соответствующему данному “цепному” индексу,

восстанавливается структура 2,3-диметилгексана. При сканировании интервала значений $8.73240 \leq \alpha \leq 8.73520$ генерируется 26 кортежей чисел, приводящих после усечения к 2,3-диметилгексану ($t_{кр} = 293^\circ\text{C}$); 12 кортежей, приводящих после дополнения недостающих вершин к молекуле 2,2,3,3-тетрабутана ($t_{кр} = 270.8^\circ\text{C}$) и два ряда, у которых $a_i \geq 8$, т.е. не имеющих физического смысла.

Приведенные результаты свидетельствуют об эвристическом содержании описания молекулярных графов элементами цепных дробей. Предлагаемый подход позволил ввести "цепные" топологические индексы, которые в полной мере отражают разветвленность графа и могут быть использованы в решении прямой и обратной задач "структура-свойство". Решение обратной задачи для гомоядерных молекулярных графов сводится к генерации числовых последовательностей соответствующих "цепным" индексам. При этом используются простые алгоритмы обработки числовых рядов для воссоздания на их основе структуры искомого гомоядерного молекулярного графа.

Описанный подход допускает распространение и на гетероатомные системы. Для них кортеж чисел, характеризующих состав и структуру молекулы, строится из элементов матрицы расстояний D взвешенного молекулярного графа [13], затем по формулам (1) и (2) определяются "цепные" топологические индексы α и β . По значению α обратным преобразованием можно восстановить элементы матрицы D , содержащей информацию о структуре гетероатомной молекулы. Найденные значения индексов α и β могут использоваться для библиографической классификации соединений. Для построения корреляций "структура-свойство" перспективно, на наш взгляд, отражать в весах вершин и ребер графа не только природу атомов, но и их влияние на изуча-

емое свойство [14], и попытаться охарактеризовать особенности изменения изучаемого свойства в данном ряду соединений внутренним порядком расположения элементов цепной дроби.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химические приложения топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинга. М.: Мир, 1987. 560 с.
2. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменова Т.Г. Молекулярные графы. Тверь: Изд. Тверск. гос. ун-та, 1990. 88 с.
3. Hladka E., Matysta L. // Chem. Listy. 1988. V. 82. No. 10. P. 1003.
4. Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефиоров Н.С. // Успехи химии. 1988. Т. 51. № 3. С. 337.
5. Rouvray D.H. // J. Comput. Chem. 1987. V. 8. No. 4. P. 470.
6. Баскин И.И., Гордеева Е.В., Девдариани Р.О. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 3. С. 613.
7. Хинчин А.Я. Цепные дроби. М.: Физматгиз, 1978. 112 с.
8. Кузьмин В.Е., Зубков А.О. // Первая Всесоюз. конф. по теоретической органической химии. Волгоград, 1991. С. 510.
9. Rouvray D.H. // J. Mol. Struct. Theochem. 1989. V. 185. P. 187.
10. Wiener H. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. No. 1. P. 17.
11. Needham D.E., Wei I.C., Seybold R.G. // Ibid. 1988. V. 110. No. 13. P. 4186.
12. Девдариани Р.О. Новые топологические индексы в количественных соотношениях "структура-свойство": Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1992.
13. Барииш М., Яшари Дж., Лалл Р. и др. Химические приложения топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинга. М.: Мир, 1987. С. 259.
14. Витюк Н.В. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2665.

УДК 537.226.33

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА, ИНДУЦИРОВАННОГО
ПРОИЗВОДНЫМИ *l*-МЕНТОНА

© 1993 г. А. Р. Имамалиев, М. Г. Наджафова, Д. Ф. Алиев

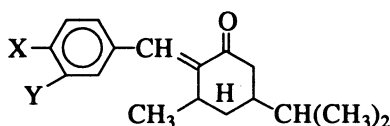
Бакинский государственный университет

Поступила в редакцию 24.04.91 г.

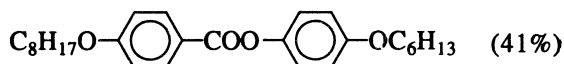
На примере производных *l*-ментона изучено влияние структуры оптически активной добавки на параметры индуцированного сегнетоэлектрического жидкого кристалла, определяющие его эксплуатационные свойства.

Известно, что одним из способов получения сегнетоэлектрического жидкого кристалла (СЖК) является легирование смектического (С) жидкого кристалла полярной оптически активной добавкой (ОАД) [1]. Физико-химические свойства полученного при этом СЖК зависят как от количества, так и от структуры ОАД. В представленной работе экспериментально изучено влияние структуры ОАД на некоторые (практически важные) параметры СЖК.

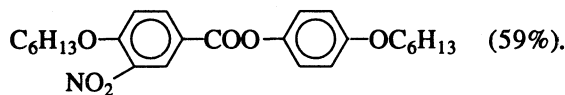
В качестве ОАД были использованы различные производные *l*-ментона (или 2-арилиден (1R)-*n*-(4-ментон)) с общей структурной формулой [2]



Смектической С-матрицей является смесь жидких кристаллов:



и



Количество введенных в смектическую матрицу ОАД составляло 6.25%.

Были измерены физико-химические свойства СЖК, характеризующие их с точки зрения применения в устройствах записи и отображения информации: точки фазовых переходов, шаг спирали (L), спонтанная поляризация (P) и вращательная вязкость (γ_ϕ). Температуры фазовых переходов определены по характерным текстурным изменениям, полученным в поляризационном микроскопе, шаг спирали в смектической С*-фазе – дифракцией лазерного луча. Спонтанная поляризация и вращательная вязкость определяются одновременно методом токов реполяризации [3].

Результаты измерений (при 24°C) представлены в табл. 1. В табл. 1 также указаны отношения P/θ и γ_ϕ/θ^2 (θ – угол наклона). Это не случайно, так как феноменологическая теория СЖК предсказывает, что при малых углах наклона спонтанная поляризация пропорциональна углу наклона [4], а в работе [5] указывается, что вращательная вязкость пропорциональна квадрату угла наклона.

Из анализа табл. 1 можно сделать следующие выводы: а) наличие только поперечной дипольной группы (Y) понижает термическую стабильность наклонной фазы сильнее, чем в случае только продольной группы (X); кроме того, верхняя

Таблица 1

X	Y	t_1	t_2	t_3	t_4	θ	L	P	γ_ϕ	P/θ	γ_ϕ/θ^2
CH ₃	H	17	39	58	64.5	0.24	3.8	1.8	0.95	7.41	16.4
C ₆ H ₄	H	15.5	41.5	56	62	0.27	2.9	3.9	2.80	14.2	37.5
Cl	H	15	44	56	64	0.32	5.7	1.7	1.15	5.42	11.5
NO ₂	H	14	37	61	62.5	0.67	7.9	6.4	3.70	9.69	8.2
H	NO ₂	16	32	59	61	0.18	3.8	1.4	0.35	7.60	10.3

Обозначения: t_1 , t_2 , t_3 и t_4 – температуры фазовых переходов (°C): $Cr \xrightarrow{t_1} SmC^* \xrightarrow{t_2} SmA \xrightarrow{t_3} Ch \xrightarrow{t_4} I$; θ – угол наклона, рад; L – шаг спирали, мкм; P – спонтанная поляризация, нКл/см; γ_ϕ – вращательная вязкость, П.

граница смектической С-фазы почти не зависит от полярности группы Х; б) продольная дипольная группа уменьшает закручивающую способность ОАД; в) спонтанная поляризация, приходящаяся на единичный угол, не существенно зависит от наличия этих дипольных групп; отношение γ_0/θ^2 показывает сходное с P/θ поведение.

Уменьшение термической стабильности наклонной фазы, на наш взгляд, связано с различием в длинах молекул смектической матрицы и ОАД. В случае наличия только *мета*-замещенной Y-группы это различие существеннее, чем при наличии только *пара*-замещенной X-группы и не зависит от полярности X-группы.

Известно, что отношение спонтанной поляризации к углу наклона индуцированного СЖК при малых концентрациях ОАД определяется в основном поперечным диполем ОАД [6]. При этом чем ближе дипольная группа к хиральному центру, тем выше значение спонтанной поляризации. В рассматриваемых ОАД дипольные группы Х и Y находятся далеко от хирального центра и отношение P/θ определяется, в основном, поперечным диполем. Небольшое повышенное значение этого отношения в случае *n*-фенилбензильден-*l*-ментона, на наш взгляд, обусловлено также размерными эффектами: спонтанная поляризация индуцированного СЖК увеличивается по мере сближения длин молекул ОАД и смектической

С-матриц [7]. Механизм закручивающей способности в смектиках указанных ОАД почти не отличается от механизма в нематиках [8].

К сожалению, у нас нет сведений о теоретических работах, связывающих вращательную вязкость СЖК с его молекулярной структурой.

Среди всех добавок самой оптимальной в практическом отношении является *n*-фенилбензильден-*l*-ментон: слабо "съедает" смектическую С-фазу, индуцирует большую поляризацию, кроме того, химическая стабильность этой добавки очень высока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kukzhynski W., Stegemeyer H. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 70. P. 123.
2. Немченко И.Б., Толмачев А.В., Кутуля Л.А., Тущенко В.Г. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 635.
3. Dahl J., Lagerwall S.T., Skarp K. // Phys. Rev. A: Gen. Phys. 1987. V. 36. P. 4380.
4. Пикин С.А., Инденбом В.Л. // Успехи физ. наук. 1978. Т. 125. № 2. С. 25.
5. Пожидаев Б.П., Осипов М.А., Чигринов В.Г. и др. // ЖЭТФ. Т. 94. № 2. С. 125.
6. Osipov M.A. // Ferroelectrics. 1984. V. 58. P. 277.
7. Береснев Л.А., Пожидаев Б.П., Блинов Л.М. и др. // Письма в ЖЭТФ. Т. 35. № 10. С. 430.
8. Кутуля Л.А., Немченко И.Б., Хандримайлова И.Б. // Кристаллография. 1990. Т. 35. С. 1234.

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ аммиака и пропилена
НА ПОВЕРХНОСТИ Fe-Sb-ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА
МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 1993 г. А. А. Давыдов, Т. А. Гордымова

Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт катализа, Новосибирск

Поступила в редакцию 07.05.91 г.

Изучены ИК-спектры NH_3 , C_3H_6 и смесей $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$, адсорбированных на Fe-Sb-оксидном катализаторе. Прослежено превращение пропилена в продукты реакции.

Оксидные железо-сурьмяные катализаторы используются для проведения ряда реакций превращения углеводородов. Исследуемый в данной работе Fe-Sb-оксидный катализатор содержал 7 масс. % Fe. Избыток оксида сурьмы в нем представлял собой, по данным рентгенофазового анализа, фазу Sb_6O_{13} . Центры поверхности тестировали по адсорбции CO и NH_3 и исследовали превращение пропилена и смеси $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ при повышенных температурах. Образцы с удельной поверхностью 114 м²/г и толщиной 25 - 31 мг/см² тренировали в кювете попеременным прогревом в вакууме и O_2 при 673 К. Откачку последней порции кислорода производили при комнатной температуре (окисленный образец) или при 673 К (восстановленный образец). Аммиак очищали выдерживанием над металлическим натрием, пропилен – над твердой щелочью, а кислород – над вакуумированным при 575 К цеолитом NaX. Спектры записывали на спектрометре UR-20, компенсируя газовую фазу, при температуре ИК-луча.

При напуске оксида углерода как на окисленный, так и на восстановленный образец катализатора в спектре не появляется полос адсорбированного CO, что указывает на отсутствие на поверхности достаточно сильных акцепторных центров.

Адсорбция аммиака на окисленной и на восстановленной поверхности катализатора приводит к появлению в ИК-спектрах одинакового набора полос, однако, интенсивность их в случае окисленного образца больше. Несмотря на отсутствие в фоновых спектрах Fe-Sb-O полос поглощения (п.п.) поверхностных гидроксильных групп, после напуска аммиака появляются полосы ионов аммония (1405, 1430, 1460, 1690 см⁻¹), а также максимумы 1100 - 1130, 1610 и 3250, 3370 см⁻¹ (рис. 1), которые, согласно [1], могут быть отнесены к комплексам как на электронодонорных, так и на слабых электроноакцепторных центрах (включая подвижные протоны поверхности). Интенсивность всех полос адсорбированного аммиака уменьшается при откачке

образца при 293 К (рис. 1). Симбатность изменения интенсивностей п.п. 1405, 1430 и 1460 см⁻¹ позволяет отнести их к δ^{as} в одном ионе аммония, имеющем симметрию C_{2v} , т.е. связанном с поверхностью двумя Н-связями [2]. Полоса 1690 см⁻¹ характеризует δ^{s} NH_4^+ .

Так как в железо-сурьмяном оксидном катализаторе присутствует фаза Sb_6O_{13} , интересно сопоставить адсорбцию аммиака на нем и на чистом оксиде сурьмы [3]. Поведение полос NH_4^+ в области 1400 - 1470 см⁻¹ отличается от наблюдаемых в указанных условиях в спектре Sb_6O_{13} [3] – максимум 1465 см⁻¹ уменьшается, в то время как интенсивности п.п. 1405 и 1425 см⁻¹ увеличиваются, хотя положение их в спектрах двух образцов почти совпадает. Антибатное изменение интенсивностей полос при сходных условиях адсорбции NH_3 и удельной поверхности образцов может свидетельствовать об образовании на Sb_6O_{13} ионов аммония двух типов. А тот факт, что при повышении температуры десорбции все три п.п. δ^{as} NH_4^+ уменьшаются одновременно, позволяет сделать следующие отнесения: п.п. 1405, 1425, 1465 и 1680 см⁻¹ – к иону NH_4^+ , связанному с поверхностью двумя Н-связями; второй тип иона дает вклад в п.п. 1405, 1425 и 1680 см⁻¹ и имеет одну водородную связь, т.е. несмотря на отсутствие в спектре Sb_6O_{13} полос ОН-групп¹, образец, в отличие от Fe-Sb-O, обладает брэнстедовскими кислотными центрами двух типов, отличающихся по кислотности. Сила центров первого типа близка на обоих образцах, а более сильные центры [2] второго типа имеются только на Sb_6O_{13} .

Связь молекулярного комплекса NH_3 (1100 - 1130, 1610, 3250 и 3370 см⁻¹) с поверхностью

¹ Появление полосы ν_{OH} (3650 см⁻¹) в фоновом спектре Sb_6O_{13} [4], приписанной свободным ОН-группам поверхности, обусловлено, скорее всего, недостаточной очисткой кислорода от влаги.

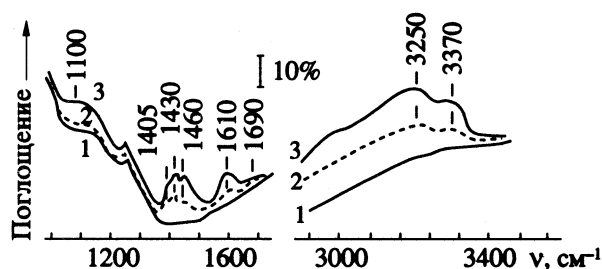


Рис. 1. ИК-спектры аммиака, адсорбированного на Fe-Sb-O-катализаторе, отпириванном в O_2 и в вакууме при 673 К; 1 – фон, 2 – 1.33 кПа NH_3 , 3 – откачка 5 мин, 0.1 Па.

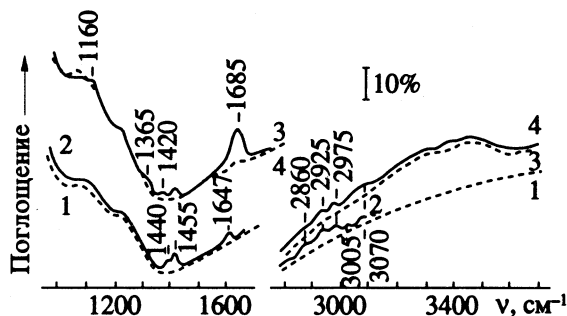


Рис. 2. ИК-спектры C_3H_6 и смеси $C_3H_6 + O_2$; 1 – катализатор Fe-Sb-O, отпириванный в O_2 и в вакууме при 673 К, 2 – 9.3 кПа C_3H_6 , 3 – 7.3 кПа $C_3H_6 + 5.3$ кПа O_2 , 573 К, 20 мин, 4 – откачка при 300 К до 0.1 Па.

Fe-Sb-O более прочная, чем на Sb_6O_{13} (1080, 1625 cm^{-1} и слабая полоса 3400 cm^{-1} [3]). Более высокая частота δ_{NH}^s (1100 - 1130 cm^{-1}) может быть обусловлена взаимодействием аммиака либо с более сильным, чем на Sb_6O_{13} , основным центром, либо с электроноакцепторным центром. Так как при адсорбции пропилена на Fe-Sb-O (рис. 2) связь C=C не возмущается ($\nu_{C=C}$ = 1645 - 1650 cm^{-1}), можно сделать вывод об образовании комплексов C_3H_6 и NH_3 на основных центрах, обладающих большей, по сравнению со Sb_6O_{13} , силой.

Как видно из рис. 2, напуск пропилена приводит к появлению в спектре не только полосы $\nu_{C=C}$ = 1645 - 1650 cm^{-1} , но и полос δ_{CH} = 1455 cm^{-1} с плечом 1440 cm^{-1} , ν_{CH} = 2860, 2925, 2975, 3005 и 3070 cm^{-1} , легко удаляющихся из спектра откачкой образца при 293 К, что указывает на образование одного, слабо удерживаемого комплекса. Наиболее заметные изменения наблюдаются в области ν_{CH} CH_3 -группы.

Прогрев образца как в пропилене, так и в смеси $C_3H_6 + O_2$ (1.4 : 1 по объему) при 523 - 573 К приводит к появлению новых п.п.: сильной при 1685 cm^{-1} и слабых при 1420, 1365 и 1160 cm^{-1} (рис. 2, спектр 3). Полоса 1685 cm^{-1} имеет неявно выраженные плечи ~1640 и 1700 cm^{-1} . Интенсивность вновь появляющихся полос в случае смеси значительно выше. Они удаляются почти полностью при откачке образца при 293 К (рис. 2,

спектр 4), указывая на слабую связь продуктов реакции с поверхностью. Вид спектра реадсорбированного продукта качественно совпадает со спектром акролеина, адсорбированного на SiO_2 с участием кислорода OH-групп поверхности [5].

Окисление пропилена на Fe-Sb-O-катализаторе сопровождается уменьшением интенсивности полос слабо связанного C_3H_6 , несмотря на достаточную концентрацию олефина в газовой фазе, причем в области валентных CH-колебаний быстрее уменьшается поглощение CH_3 -группами (2860 - 2960 cm^{-1}), а не ν_{CH_2} (2975 и 3070 cm^{-1}), что может указывать на образование акролеина путем разрыва C-H-связей метильной группы. Реакция протекает с образованием на поверхности воды (рис. 2, спектр 3). В отличие от Sb_6O_{13} , вода на поверхности Fe-Sb-O образуется как при прогреве в смеси $C_3H_6 + O_2$, так и в чистом пропилене. Пропускание образца Fe-Sb-O также практически не меняется, в противоположность Sb_6O_{13} , что указывает на меньшую склонность первого образца к восстановлению.

Как уже отмечалось выше, адсорбция аммиака выявляет следующие отличия в типе центров на поверхности сурьмяного и железно-сурьмяного катализаторов: на Sb_6O_{13} обнаружены более сильные брэнстедовские кислотные центры, в то время как на Fe-Sb-O – более сильные основные центры; Fe-Sb-O более активен в окислении пропилена до акролеина, чем Sb_6O_{13} , что следует из более низкой температуры превращения олефина (это может быть связано с наличием на его поверхности более основных центров); кроме того, на Fe-Sb-O, в отличие от Sb_6O_{13} , не наблюдается образования диенового продукта. Так как на оксиде сурьмы тестируются более сильные H^+ -донорные центры, можно предположить определенную роль последних в реакции превращения пропилена в диен.

Таким образом, на Fe-Sb-O-катализаторе при превращении пропилена в акролеин не наблюдается активации молекулы по двойной связи. Превращение в продукт реакции может происходить путем разрыва C-H-связи метильной группы в комплексе пропилена, стабилизированном на кислороде поверхности.

Авторы благодарят Г.А. Зенковца за предоставление образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цыганенко А.А., Поздняков Д.В., Филимонов В.Н. // Успехи фотоники. 1975. № 5. С. 150.
2. Гордымова Т.А., Давыдов А.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 39. № 4. С. 621.
3. Gordymova T.A., Davydov A.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 22. No. 1. P. 143.
4. Zerkovitz G.A., Davydov A.A., Paukshtis E.A. et al. // Ibid. 1981. V. 16. No. 2/3. P. 143.
5. Попова Г.Я., Давыдов А.А., Андрушкевич Т.В. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 692.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.26

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО
КИСЛОРОДА КАТОДНО АКТИВИРОВАННЫМ
СИНТЕТИЧЕСКИМ УГЛЕМ

© 1993 г. С. В. Садов, Н. В. Соцкая, Т. А. Кравченко

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 28.09.92 г.

Показано, что механизм сорбции растворенного в водных средах кислорода синтетическим углем СКС-3 состоит в катодном восстановлении угля и последующем его окислении кислородом независимо от режима электрохимической поляризации (предварительно или одновременно с сорбцией кислорода). Установлено, что в условиях вынужденной конвекции процесс лимитируется химической реакцией на границе раздела фаз.

Ранее показано, что активированный катодным током синтетический уголь марки СКС-3 проявляет сорбционную способность по отношению к растворенному в водных средах молекулярному кислороду [1]. Выявленные свойства, а также химическая и механическая стабильность данного материала определяют возможность его использования в технологии непрерывного обескислороживания водных сред при совмещении стадии обескислороживания раствора и катодной активации угля.

Цель настоящей работы – изучение кинетических закономерностей сорбции кислорода углем в режиме вынужденной конвекции в отсутствие и под действием электрического тока.

Исследования кинетики процесса в отсутствие поляризации проводили на предварительно катодно активированном угле газометрическим методом [2] при частоте вращения мешалки 100 - 500 мин⁻¹, атмосферном давлении и температуре 295 ± 1 К. Температура поддерживалась с помощью ультратермостата U-10. Опыты проводились в деионизированной воде с концентрацией кислорода $(1.35 \pm 0.10) \times 10^{-3}$ М. Значения степени сорбции α рассчитывались по отношению количества газа, поглощенного за данный промежуток времени, к максимальному для исследованного сорбента поглощению.

Катодная активация угля и исследования кинетики сорбции кислорода при катодной поляризации проводились в трехкамерной ячейке фильтпрессного типа [3]. Для уменьшения омического сопротивления в качестве электролита в этих опытах использовался 0.05 М водный раствор Na₂SO₄. Активация проводилась током 3×10^{-5} А/см² (в расчете на геометрическую поверхность зерен) до момента видимого выделения водорода. Катодные поляризационные кри-

вые на слое угля в исходной и активированной формах снимались прямым и по достижении потенциала выделения водорода обратным ходом без протока и в протоке раствора со скоростями 0.23 - 0.46 см/с (1 - 2 л/ч). Время выдержки определенных значений тока составляло 180 с. Поляризация проводилась с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. Концентрация кислорода определялась в исходном растворе и на выходе из ячейки с помощью кислородомера К-215. Равновесная концентрация кислорода в исходном растворе при 295 ± 3 К составляла $(2.70 \pm 0.40) \times 10^{-4}$ М.

Необходимые расчеты и статистическая обработка результатов экспериментов производились с помощью IBM PC-XT.

Экспериментальные данные (рис. 1) показывают, что при частоте вращения мешалки 100 - 300 мин⁻¹ гидродинамический режим оказывает заметное влияние на скорость процесса, а при более высокой скорости оно практически отсутствует. Установленные закономерности позволяют определить условия с минимальным внешне-диффузионным торможением (более 400 мин⁻¹). В этой области процесс может протекать в ки-

Таблица 1. Количество кислорода ($I(\Delta c)$, мА), поглощаемое синтетическим углем в окисленной (I) и катодно-активированной (II) формах при различных плотностях поляризующего тока

$-\lg i$	I	II	$-\lg i$	I	II
2.1	2.01	27.82	1.3	16.01	27.90
1.9	1.84	27.76	1.1	24.70	28.30
1.7	2.01	27.79	1.0	28.50	28.50
1.5	8.73	27.81			

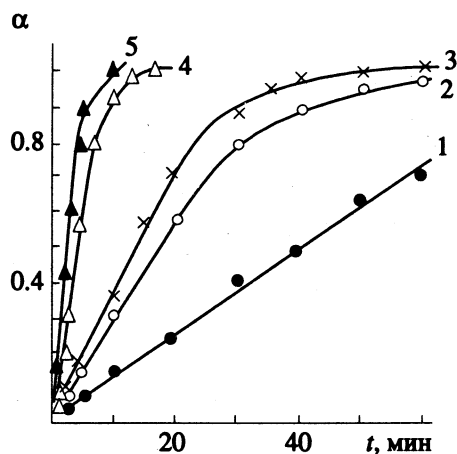


Рис. 1. Зависимости степени сорбции α от времени t при различных частотах вращения мешалки: 1 – 100, 2 – 200, 3 – 300, 4 – 400, 5 – 500 мин^{-1} .

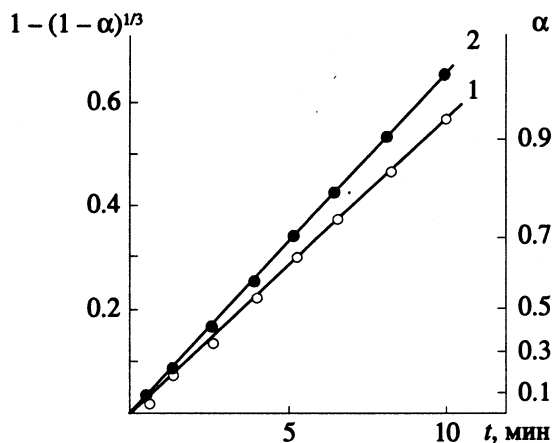


Рис. 2. Степень сорбции α в координатах уравнения (1) по модели процесса, лимитируемого химической реакцией. Частота вращения мешалки: 1 – 400, 2 – 500 мин^{-1} .

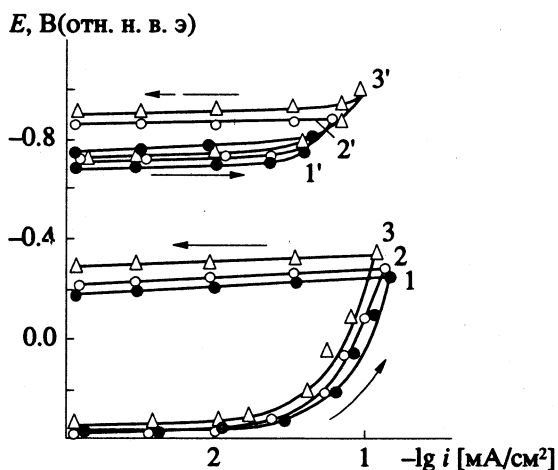


Рис. 3. Поляризационные кривые на угле при разных скоростях подачи раствора: 1, 1' – 0; 2, 2' – 0.23; 3, 3' – 0.46 $\text{см}^3/\text{с}$; 1 – 3 – окисленный уголь, 1' – 3' – катодно активированный. Стрелками указано направление поляризации.

нетическом режиме либо контролироваться диффузией кислорода в поры сорбента. Невысокая окислительно-восстановительная емкость сорбента [1] позволяет предположить, что работает в основном внешняя поверхность зерен и внутридиффузионным торможением можно пренебречь. В таком случае лимитировать процесс будет скорость химической реакции, протекающей на поверхности зерен. Тогда для описания опытных данных воспользуемся кинетической моделью процесса, контролируемого химической реакцией на границе раздела фаз [4]. Линеаризация кривых в координатах (рис. 2) уравнения [4]:

$$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt, \quad (1)$$

где k – константа скорости реакции, подтверждает выдвинутые предположения.

Таким образом, процесс сорбции кислорода синтетическим активным углем лимитируется скоростью химической реакции на границе раздела фаз и, согласно развитым в [1, 5] представлениям, включает стадию хемосорбции кислорода с последующей его ионизацией до гидроксид-ионов.

Под действием электрического тока процесс восстановления кислорода из воды на угле может осуществляться различными путями: 1) уголь выполняет роль инертного токопровода, кислород восстанавливается электрическим током; 2) кислород может взаимодействовать с углем, а действие тока сводится к восстановлению окисленного угля. Как показывает анализ экспериментальных данных, скорость восстановления кислорода на угле под действием электрического тока не зависит от скорости протока раствора (рис. 3), что свидетельствует об отсутствии внешнелимитирующих торможений и лимитировании процесса кинетическими стадиями. При этом количество восстановленного кислорода, рассчитанное в токовых единицах по уравнению:

$$I(\Delta c) = zFu\Delta c, \quad (2)$$

где z – число электронов, принимающих участие в реакции; u – скорость протока раствора, л/ч; F – число Фарадея, мА/г; Δc – количество восстановленного O_2 , г/л, зависит не от силы поляризующего тока, а от состояния поверхности угля (табл. 1).

Следовательно, восстановление кислорода протекает по второму пути за счет окисления угля. В таком случае вид поляризационных кривых свидетельствует о лимитировании процесса последующей химической реакцией [6], что согласуется с данными [7].

Таким образом, в любых условиях (в отсутствие или при электрохимической поляризации) сорбция молекулярного кислорода из жидких сред состоит из двух основных стадий: электрохи-

мического восстановления окисленного угля и последующего его взаимодействия с растворенным кислородом. В отсутствие внешнедиффузионных ограничений (интенсивное перемешивание или высокая скорость протока раствора) процесс сорбции лимитируется стадией химической реакции угля с кислородом, протекающей главным образом на границе раздела фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Садов С.В., Соцкая Н.В., Кравченко Т.А., Тарасенко Ю.А. // Журн. физ. химии. В печати.
2. Попков Ю.М., Николаев Н.И. // Там же. 1970. Т. 44. № 1. С. 261.
3. Кравченко Т.А., Кузнецова Н.В., Шаталов А.Я. Устройство для обескислороживания воды: А. с. № 836224 // Б.И. 1981. № 21. С. 148.
4. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. С. 360.
5. Фрумкин А.Н., Пономаренко Е.А., Буриштейн Р.Х. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. С. 1123.
6. Ротинян А.Л., Тихонов А.И., Шашина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. С. 424.
7. Трунов А.М. // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 5. С. 492.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК (541.122.4+536.66):547.841

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
2,3,7,8-ТЕТРАХЛОРДИБЕНЗО-*n*-ДИОКСИНА
В ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ

© 1993 г. Л. В. Гурвич, О. В. Дорофеева, В. С. Иориш

Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва

Поступила в редакцию 14.12.92 г.

Рассчитаны равновесные мольные доли 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*n*-диоксида в системе C–H–Cl–O–N, моделирующей образование этого особо токсичного соединения в процессах сгорания, в интервале температур 300 – 1000 К при разных соотношениях O/C и O/N.

Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) известны как сверхопасные экотоксиканты, которые образуются во многих процессах, протекающих с участием органических веществ и хлора. В частности они могут образовываться при сжигании бытовых отходов, уничтожении боевых отравляющих веществ, при работе твердотопливных ракетных двигателей и даже при лесных пожарах. В последние годы в разных странах ведется интенсивный поиск методов предотвращения образования ПХДД и ПХДФ в различных процессах и снижения их выбросов в окружающую среду. Однако поиск осуществляется, главным образом, эмпирическим путем. Это, по-видимому, обусловлено тем, что для моделирования необходимы базы данных о термодинамических свойствах сотен веществ, о константах скорости реакций образования ПХДД и ПХДФ, а также их предшественников в продуктах сгорания. К сожалению, сегодня необходимые для моделирования константы в основном отсутствуют или крайне ненадежны, что и лимитирует возможности теоретического анализа соответствующих процессов.

Центр данных о термодинамических свойствах веществ РАН (Термоцентр РАН) совместно с Термодинамическим исследовательским центром Техасского университета (TRC) в настоящее время завершает создание базы данных о термодинамических свойствах органических соединений (ТЕРМ-ОРГ) [1] с развитым программным обеспечением, аналогичным созданному ранее для базы данных ИВТАНТЕРМО [2]. База данных ТЕРМ-ОРГ содержит информацию для ~2000 газообразных веществ, включая хлорированные бензолы, полициклические ароматические углеводороды, фенолы и т.д., что позволяет легко проводить термодинамический анализ разнообразных процессов, в том числе приводящих к загрязнению окружающей среды.

Однако в ТЕРМ-ОРГ отсутствует информация о свойствах ПХДД и ПХДФ. В работе [3] были оценены термодинамические свойства нескольких ПХДД, а также незамещенного дибензо-*n*-диоксида. Значения $S^\circ(T)$, $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ были вычислены на основе оцененных молекулярных постоянных. Для оценки энтальпий образования ПХДД Шоб использовал расширенный метод Бенсона, включающий поправки на взаимодействие соседних групп [4]. При этом было принято, что взаимодействие групп (–Cl) и (–O) в ПХДД такое же как в хлорированных фенолах. При расчете равновесных составов мы использовали два набора термодинамических свойств: в первом для всех термодинамических свойств ПХДД были приняты значения, полученные Шобом [3, 4], во втором – использовались энтальпии образования, оцененные в настоящей работе. Мы полагаем, что отождествлять взаимодействие групп (–Cl) и (–O) в ПХДД и хлорированных фенолах некорректно и пренебрегали им вовсе, вводя поправки лишь на взаимодействие между собой групп (–Cl). Вследствие этого значения $\Delta_f H^\circ$ (298.15 К), оцененные Шобом [4] и нами, существенно отличаются. Так, например, для 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*n*-диоксида они составляют –345 и –160 кДж/моль соответственно. Мы проверили схему Шоба на оценке энтальпий образования метилпроизводных гидрированных полициклических ароматических углеводородов, принимая, что взаимодействие между группой (–CH₃) при бензольном кольце и ближайшей к бензольному кольцу группой (–CH₂) соседнего гидрированного цикла будет таким же, как и между двумя группами (–CH₃) при бензольном кольце. Предварительные результаты показали, что лучшее согласие с экспериментом достигается, если это взаимодействие не рассматривать. Подобное сравнение позволяет отдать предпочтение нашей оценке энтальпий образования.

Равновесные составы системы C–H–Cl–O–N были рассчитаны с использованием двух наборов

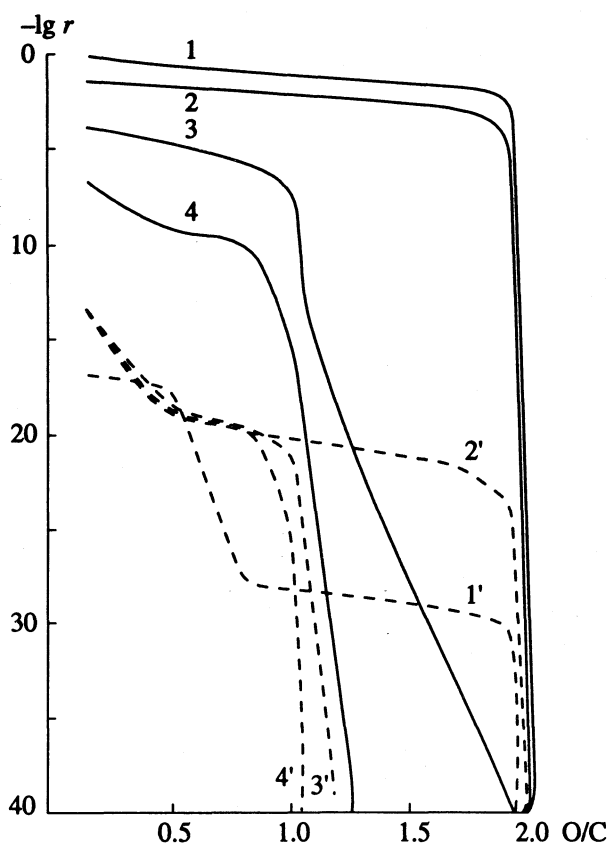


Рис. 1. Зависимости логарифма равновесной мольной доли 2,3,7,8-тетрахлордibenzo-*p*-диоксина в газообразной системе $12C + 4H + 4Cl + xO$ от отношения концентраций O/C при 300 (1, 1'), 500 (2, 2'), 700 (3, 3') и 1000 К (4, 4'). Сплошные линии 1 - 4 соответствуют энтальпиям образования, оцененным Шобом [4], 1' - 4' - оцененным в настоящей работе.

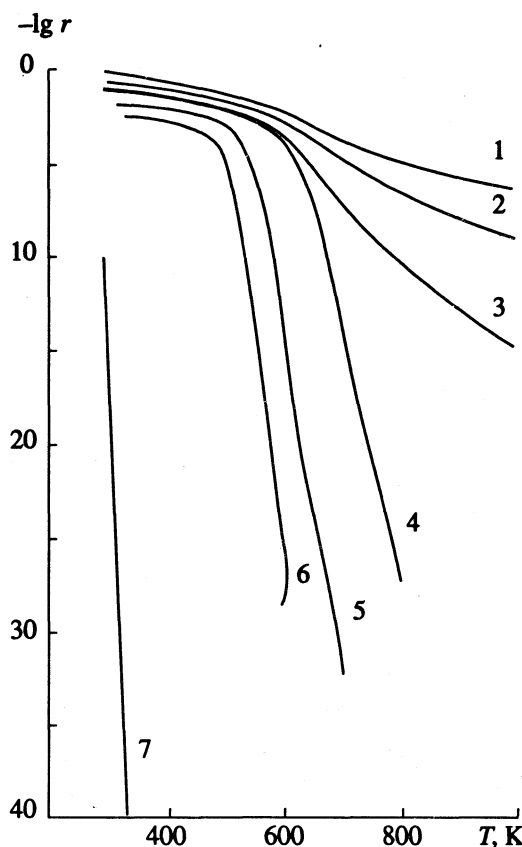


Рис. 2. Зависимости логарифма равновесной мольной доли 2,3,7,8-тетрахлордibenzo-*p*-диоксина в газообразной системе $12C + 4H + 4Cl + xO$ от температуры при различных отношениях O/C : 1 - 0.16, 2 - 0.5, 3 - 1.0, 4 - 1.08, 5 - 1.67, 6 - 1.92, 7 - 2.0. Все кривые соответствуют значениям $\Delta_f H^\circ$ (298.15 К), оцененным Шобом [4].

термодинамических свойств (см. выше) в интервале температур 300 - 1000 К при разных отношениях O/C и N/C и соотношении $C : H : Cl$, равном 12 : 4 : 4. В окончательных расчетах учитывались следующие компоненты продуктов сгорания: O , H , C , Cl , N , O_2 , H_2 , Cl_2 , N_2 , H_2O , CO , CO_2 , NO , NO_2 , N_2O , HCl , CH_4 (метан), C_2H_2 (ацетилен), C_2H_4 (этилен), $C_{14}H_{10}$ (антрацен), H_2CO (формальдегид), C_2H_2O (кетен), $HClCO$ (гидрид-хлорид оксида углерода), $C_6H_2Cl_4$ (тетрахлорбензол), $C_{12}Cl_8O_2$ (октачлордibenzo-*p*-диоксин), $C_{12}H_4Cl_4O_2$ (2,3,7,8-тетрахлордibenzo-*p*-диоксин). В предварительных расчетах учитывалось до 70 веществ, в том числе некоторые другие ПХДД, ПХДФ, хлорбензолы, фенолы и полициклические ароматические углеводороды.

Расчеты показали, что при температурах выше 600 К и отношении $O/C > 1$ мольные доли всех соединений, кроме приведенных выше, практически не превышают 10^{-30} . Среди соединений ПХДД и ПХДФ одним из наиболее стабильных при разных температурах и разных соотношениях химических элементов является, как и сле-

довало ожидать, 2,3,7,8-тетрахлордibenzo-*p*-диоксин. На рис. 1 и 2 приведены зависимости мольной доли этого вещества от исходного состава системы и температуры при использовании двух значений его энтальпии образования. Как видно из рис. 1, если бы оценка значения $\Delta_f H^\circ$ (298.15 К) для 2,3,7,8-тетрахлордibenzo-*p*-диоксина в работе [4] была правильной, его равновесная концентрация в продуктах сгорания при 300 и 500 К достигала бы сотых долей процента даже при соотношении $O/C \sim 1.5$, что представляется нереальным.

Однако даже при значении $\Delta_f H^\circ$ (298.15 К) = -160 кДж/моль, которое может рассматриваться как максимально возможное, при $C/O \leq 1$ мольные доли этого соединения составляют $\sim 10^{-20}$. Для того чтобы на основании термодинамического моделирования делать практические выводы, необходимо уточнить оценки энтальпий образования ПХДД и ПХДФ, желательно с использованием результатов специально поставленных измерений энтальпий образования некоторых модельных соединений. Термоцентр РАН

планирует провести соответствующую работу в 1993 - 1994 гг. и ввести в базу данных ТЕРМ-ОРГ свойства ~200 ПХДД и ПХДФ.

Результаты расчетов концентрации 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*п*-диоксина в продуктах сгорания, представленные на рис. 1 и 2, позволяют сделать некоторые выводы.

Из всех рассмотренных ПХДД и ПХДФ термодинамически наиболее стабилен 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*п*-диоксин.

Для его удаления (или резкого снижения концентрации) горение должно осуществляться при соотношении $O/C > 2 - 3$ (этот тривиальный вывод требует так организовывать процесс горения в сжигателях, чтобы обеспечивать избыток кислорода уже в процессе воспламенения).

Процесс охлаждения продуктов сгорания должен осуществляться предельно быстро, поскольку при низких температурах концентрации данного вещества существенно больше, чем в области более высоких температур.

Для количественного моделирования поведения ПХДД и ПХДФ при горении остро необходим кинетический анализ основных процессов, что требует определения и накопления в базах констант скорости хотя бы основных химических реакций. Необходимо также проанализировать возможную роль катализаторов, способствующих образованию ПХДД и ПХДФ при низких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gurvich L.V., Marsh K.N., Iorish V.S. // 12th IUPAC Conf. Chem. Thermodyn. and Jt. Meet. 47th Calorim. Conf., Snowbird, Utah, USA, 16 - 21 Aug., 1992: Program, Abstr., and Repts. P. 156.
2. Gurvich L.V., Iorish V.S., Chekhovskoi D.V., Yungman V.S. IVTANTHERMO. A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. Version. 1.0. User's Manual. NIST, USA, 1992.
3. Shaub W.M. // Thermochim. Acta. 1982. V. 58. P. 11.
4. Shaub W.M. // Ibid. 1982. V. 55. P. 59.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ*

УДК 543.544

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК С АДсорбЦИОННЫМ СЛОЕМ СУЛЬФАТА БАРИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕРАМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

© 1993 г. С. А. Ненайденко*, Л. Д. Белякова*, О. Г. Ларионов*,
В. Р. Алишоев**, В. Г. Березкин**

*Российская академия наук,
Институт физической химии,

***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва*

Исследованы хроматографические свойства капиллярных колонок с адсорбционным слоем сульфата бария, модифицированного неподвижными жидкими фазами Е-301 и "Карбовакс-3000". Показано, что свойства поверхности $BaSO_4$ при модифицировании резко изменяются и зависят от природы модифицирующего агента. Эффективность капиллярных колонок при модифицировании резко возрастает, при этом сохраняется высокая селективность $BaSO_4$ к молекулам, имеющим близкое геометрическое строение и отличающимся электронной структурой.

Возможности газoadсорбционной хроматографии могут быть значительно расширены при использовании капиллярных колонок. Поэтому в последние годы активно разрабатываются методы получения полых капиллярных колонок с адсорбционными слоями. Для формирования адсорбционного слоя используют адсорбенты разной природы, а именно графитированную термическую сажу (ГТС) и другие углеродные адсорбенты [1 - 4], силикагель [5], Al_2O_3 , модифицированный KCl [6 - 9] или Na_2SO_4 [10], цеолиты [7, 8], полимеры [7, 8, 11 - 13]. Такие капиллярные колонки сочетают высокие селективные свойства адсорбентов по отношению к тем или иным соединениям с высокой эффективностью их разделения. В работах [14, 15] показана большая селективность ионного адсорбента на основе сульфата бария по отношению к полярным изомерам. В настоящей работе были приготовлены стеклянные капиллярные колонки с $BaSO_4$ (СКК- $BaSO_4$). Адсорбционные капиллярные колонки, в том числе и СКК- $BaSO_4$, характеризуются высокой адсорбционной активностью, обусловленной наличием на поверхности адсорбента мест повышенной энергетической и геометрической неоднородности. Для подавления таких центров применяют метод адсорбционного модифицирования поверхности адсорбента небольшими количествами модификатора органической или неорганической природы (меньше моно-слоя). Так, ГТС модифицировали небольшими добавками органических соединений разной природы [16], что значительно улучшало эффективность колонок; Al_2O_3 модифицируют добавками KCl [6 - 9], Na_2SO_4 [10].

В данной работе СКК- $BaSO_4$ модифицировали неподвижными жидкими фазами (НЖФ) разной природы и изучали хроматографические свойства полученных колонок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стеклянные капиллярные колонки (СКК) вытягивали из стекла "пирекс" внутренним диаметром 0.3 - 0.5 мм. Исходный образец $BaSO_4$ получали осаждением из растворов $BaCl_2$ и Na_2SO_4 (концентрация 1.5 М). Осадок отфильтровывали и отмывали от посторонних ионов до отрицательной реакции на хлорид-ион. Удельная поверхность образца, определенная методом тепловой десорбции азота, составляла 10.2 м²/г. Нанесение сульфата бария на СКК проводили динамическим методом. Удаление растворителя и кондиционирование колонок осуществляли в токе гелия в режиме программирования 50 → 250°C (5 К/мин) с последующим прогреванием в изотермическом режиме при 250°C в течение ~4 ч. Полученные СКК- $BaSO_4$ имели емкость по бензолу $k' = 0.48$, коэффициент асимметрии $A_s = 4.5$ и высокую специфичность по отношению к ароматическим соединениям $t'_C_6H_6/t'_C_6H_{14} = 15.2$. Для сравнения соответствующие характеристики для колонки с образцом $BaSO_4$, имеющим $s_{уд} = 1.9$ м²/г, составляют 0.03, 2.0 и 7.3 соответственно.

Нанесение НЖФ – неполярной Е-301 (полидиметилсилоксана – ПМС) и среднеполярной "Карбовакс-3000" (полиэтиленгликоля – ПЭГ) осуществляли динамическим методом. Использовали 0.04 - 15%-ные растворы в хлороформе (Е-301) и метаноле ("Карбовакс-3000"). Измерения времен удерживания тестовых веществ проводи-

* Москва, 29 июня - 3 июля 1992 г.

Таблица 1. Удельные удерживаемые объемы V_g (мл/г) на СКК–BaSO₄, СКК–BaSO₄–ПМС, СКК–BaSO₄–ПЭГ при 423 К

Адсорбат	СКК	ПМС в CHCl ₃ , %						ПЭГ в CH ₃ OH, %					
		0.04	0.1	1.0	5.0	10	15	0.04	0.1	1.0	5.0	10	15
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	1.0	1.0	1.2	2.3	3.5	5.0	6.2	0.95	0.8	1.2	1.0	1.1	1.2
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	2.5	2.8	2.9	4.5	7.2	10.2	13.6	2.4	1.8	2.5	2.2	2.2	2.0
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	3.9	4.2	4.7	7.0	13.5	18.0	22.0	3.8	3.1	3.7	4.0	4.1	4.2
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	6.6	6.8	7.0	10.6	21.0	32.1	39.7	6.2	6.0	6.3	6.9	7.8	8.2
C ₆ H ₆	15.2	13.2	12.4	9.8	11.0	12.1	12.6	8.0	4.8	5.4	7.8	11.4	11.8
CH ₃ NO ₂	40.3	36.1	34.5	16.3	12.0	11.9	12.0	24.4	13.0	13.6	20.0	25.1	27.5
C ₂ H ₅ OH	91.6	53.6	52.7	33.2	13.8	11.6	11.2	32.7	15.0	7.2	8.1	8.4	9.7
CH ₃ COC ₂ H ₅	98.9	58.3	54.8	27.2	12.6	11.6	10.6	35.9	16.4	7.6	8.6	9.3	10.6
C ₃ H ₅ N	178.9	95.3	62.7	55.1	37.2	25.3	24.4	54.7	42.0	30.4	31.2	32.8	33.7

ли на хроматографе “Chrom-5” (ЧСФР) с пламенно-ионизационным детектором. В конструкцию устройства для ввода пробы были внесены изменения, направленные на уменьшение мертвого объема испарителя. Ввод пробы в колонку осуществляли с использованием делителя потока на входе. Времена удерживания определяли с точностью до 0.1 с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования процессов, происходящих при модифицировании BaSO₄ полимерами разной природы, определяли удерживаемые объемы модельных веществ, молекулы которых имеют раз-

личное электронное строение и чувствительны к изменению геометрии и химии поверхности.

Модифицирование неполярной фазой E-301

В табл. 1 приведены удельные удерживаемые объемы V_g исследованных модельных веществ на СКК с чистым BaSO₄ ($s_{уд} = 10.2 \text{ м}^2/\text{г}$) и СКК–BaSO₄, модифицированных различными количествами НЖФ E-301 из 0.04, 0.1, 1.0, 5.0, 10.0 и 15.0%-ных растворов в CHCl₃. На рис. 1 приведены зависимости V_g модельных веществ на СКК–BaSO₄, модифицированных описанным способом, от концентрации модифицирующего раствора. Как видно из табл. 1 и рис. 1, при нанесении даже небольших количеств НЖФ E-301 наблюдается значительное увеличение удерживания *n*-алканов. С ростом концентрации в растворе модифицирующей фазы до 15% значение V_g *n*-алканов увеличивается в ~6 раз по сравнению с V_g исходного образца. Это указывает на то, что при модифицировании поверхности полидиметилсилоксаном резко возрастает вклад в адсорбцию дисперсионных взаимодействий. При модифицировании СКК–BaSO₄ этим полимером, как видно из табл. 1 и рис. 1, величины V_g специфически адсорбирующихся адсорбатов падают. При этом необходимо иметь в виду, что уменьшение специфического взаимодействия частично компенсируется ростом вклада дисперсионного взаимодействия.

Модифицирование полярной фазой “Карбовакс-3000”

В табл. 1 приведены значения V_g исследованных модельных веществ на СКК–BaSO₄, модифицированных различными количествами НЖФ “Карбовакс-3000” из 0.04, 0.1, 1.0, 5.0, 10.0 и 15.0%-ных растворов в CH₃OH. На рис. 2 приведены зависимости V_g модельных веществ от концентрации модифицирующего раствора. Как видно из табл. 1 и рис. 2, при нанесении полярной фазы “Карбовакс-3000” удерживание *n*-алканов прак-

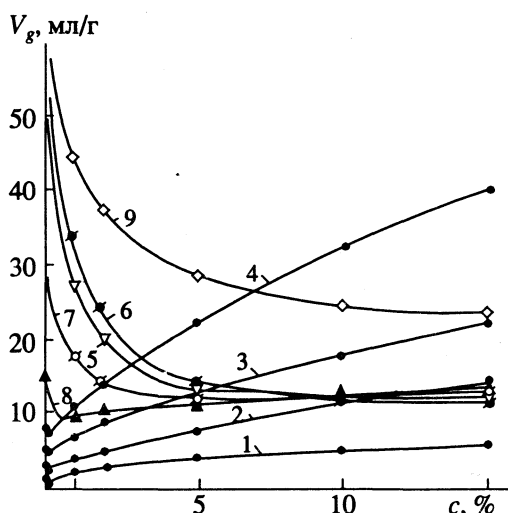


Рис. 1. Зависимости удельных удерживаемых объемов *n*-C₆H₁₄ (1), *n*-C₇H₁₆ (2), *n*-C₈H₁₈ (3), *n*-C₉H₂₀ (4), C₂H₅OH (5), CH₃COC₂H₅ (6), CH₃NO₂ (7), C₆H₆ (8), C₃H₅N (9) при 423 К от концентрации E-301 в CHCl₃ (c). Исходная капиллярная колонка здесь и на рис. 2 имеет внутренний диаметр 0.45 мм, длину 25 м, удельная поверхность BaSO₄ 10.2 м²/г.

тически одно и то же, т.е. вклад дисперсионных взаимодействий не изменяется. Резко уменьшается V_g специфически адсорбирующихся адсорбатов. Так, на СКК- BaSO_4 -0.04% ПЭГ величина V_g бензола уменьшается в 2 раза.

Сравнение СКК- BaSO_4 модифицированных E-301 и "Карбовакс-3000"

На рис. 3 приведены зависимости относительного удерживания бензола (по отношению к *n*-гексану), характеризующего специфичность поверхности, от концентрации модифицирующих агентов (ПМС и ПЭГ). Из рис. 2 и 3 видно, что минимум кривых для ПЭГ соответствует ~1%-ному раствору модификатора. Для ПМС минимума на кривых нет, основное падение V_g специфически адсорбирующихся веществ наблюдается для образцов, модифицированных растворами $\leq 5\%$ -ной концентрации. В этом случае большой вклад вносит уже усиление дисперсионного потенциала. Можно предположить, что для образцов, модифицированных 1%-ным раствором, имеет место монослойное покрытие поверхности модификатором. Для ГТС по данным адсорбции ПЭГ из раствора в воде и хроматографическим данным, поверхностная концентрация для монослоя составляет $\sim 0.5 \text{ мг/м}^2$ [17]. Для ГТС, модифицированных длинноцепочечными *n*-углеводородами, эта величина равна 0.4 мг/м^2 [18].

Разный характер зависимостей V_g адсорбирующихся веществ от концентрации модифицирующего раствора НЖФ (рис. 1 - 3) связан со сложным химическим строением поверхности BaSO_4 и с различной химической природой модификаторов. По данным ИК-спектроскопии [19, 20] активными центрами специфической адсорбции на поверхности BaSO_4 являются катионы Ba^{2+} и анионы SO_4^{2-} , причем катионы Ba^{2+} имеют различную энергетическую активность: часть из них выдвинута на поверхности, часть углублена и

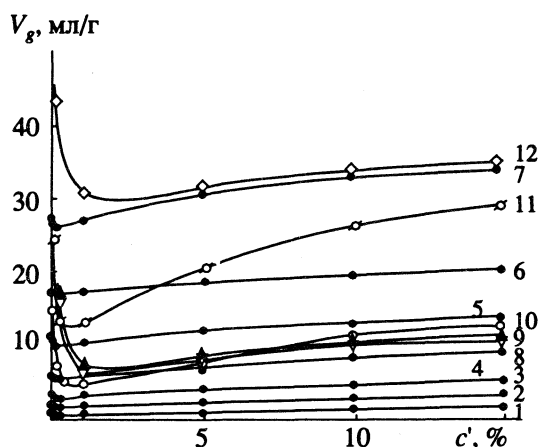


Рис. 2. Зависимости удельных удерживаемых объемов $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (1), $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (2), $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (3), $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$ (4), $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ (5), $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$ (6), $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ (7), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (8), $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ (9), C_6H_6 (10), CH_3NO_2 (11), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (12) при 423 К от концентрации Карбовакс-3000 в CH_3OH (c').

экранирована анионами SO_4^{2-} . При адсорбции ПМС (E-301) из раствора происходит равномерное экранирование всей поверхности BaSO_4 , в том числе и Ba^{2+} -катионов и SO_4^{2-} -анионов, ответственных за специфическое взаимодействие. При модифицировании ПМС адсорбент типа II (BaSO_4) с локализованными положительными зарядами (на Ba^{2+} -катионах) становится адсорбентом типа I, т.е. неспецифическим неполярным [21, 22]. При адсорбции ПЭГ ("Карбовакс-3000"), содержащего активные эфирные группы, имеет место в основном лигандное взаимодействие этих групп с Ba^{2+} -катионами разной активности. При модифицировании ПЭГ адсорбент (BaSO_4) типа II становится специфическим адсорбентом типа III, несущим на поверхности отрицательные заряды (на эфирных кислородах). Это, в частности, про-

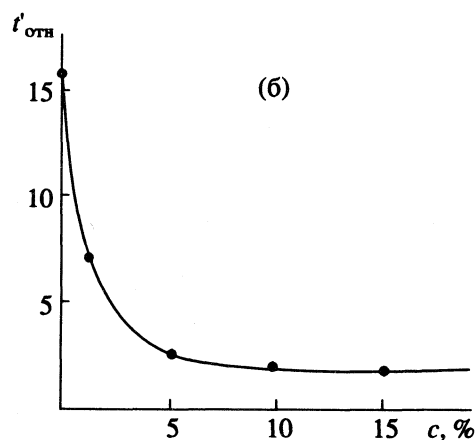
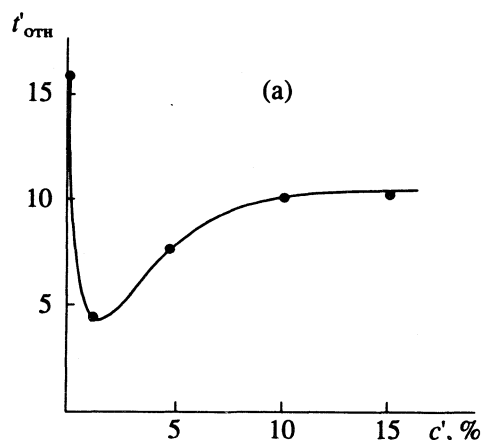


Рис. 3. Зависимости относительного времени удерживания бензола (по отношению к *n*-гексану) от концентрации E-301 в CHCl_3 (а) и Карбовакс-3000 в CH_3OH (б).

Таблица 2. Дифференциальные изменения внутренней энергии адсорбции ($-\Delta\bar{U}_1$, кДж/моль) на СКК–BaSO₄ (I), СКК–BaSO₄–5%ПМС (II), СКК–BaSO₄–1%ПЭГ (III) и ГТС [21, 24]

Адсорбат	I	II	III	ГТС
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	34.2	33.7	31.2	40.3
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	39.9	37.5	32.3	44.5
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	43.8	41.0	35.7	48.3
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	47.5	45.7	38.5	51.6
C ₆ H ₆	156.8	64.3	43.2	37.8
CH ₃ NO ₂	170.5	75.7	52.4	40.3
CH ₃ COC ₂ H ₅	–	87.2	61.9	–
C ₂ H ₅ OH	–	111.2	64.0	30.6
C ₃ H ₅ N	–	162.0	78.7	33.6

Примечание. Вклад специфического взаимодействия бензола в общую энергию адсорбции ($\Delta(\Delta\bar{U}_{1, \text{спец}})$) для I, II, III и ГТС составляет 122.6, 30.6, 12.0 и 2.5 кДж/моль соответственно.

является в поведении молекулы CH₃NO₂ (рис. 2), величина V_g которого с ростом количества модификатора на поверхности сначала резко падает (за счет экранирования Ba²⁺-катионов), а затем заметно возрастает (за счет взаимодействия с SO₄[–] группами).

При модифицировании BaSO₄ происходит переход от адсорбционного механизма взаимодействия к растворению в НЖФ. Это подтверждается порядком выхода соединений. На СКК–BaSO₄ порядок следующий: *n*-C₈H₁₈, C₆H₆, CH₃NO₂, C₂H₅OH, CH₃COC₂H₅; на СКК–BaSO₄–15% ПМС: C₂H₅OH, CH₃COC₂H₅, CH₃NO₂, C₆H₆, *n*-C₈H₁₈; на BaSO₄–15% ПЭГ: *n*-C₈H₁₈, C₂H₅OH, CH₃COC₂H₅, C₆H₆, CH₃NO₂. Однако при образовании объемной фазы на поверхности BaSO₄ механизм удерживания определяется не только взаимодействием с НЖФ. В этом случае реализуется более сложная модель полифазного сорбента, представляющего собой пленку НЖФ, распределенную на твердом носителе, причем имеются две поверхностные фазы: НЖФ–BaSO₄, НЖФ–Г (газ). Растворенное в НЖФ вещество взаимодействует также с твердым носителем (BaSO₄). Для количественной оценки вклада адсорбции в удерживание хроматографируемых соединений использовали уравнение и метод расчета, предложенные в [4, 23]. Расчет проводили для СКК–BaSO₄–ПМС. В качестве стандарта использовали *n*-алкан, который хорошо растворяется в ПМС и сравнительно плохо адсорбируется на границе BaSO₄–ПМС. Найдено, что адсорбция *n*-гептана на твердом носителе не вносит заметного вклада в удерживание, а вклад адсорбции бензола составляет ~20%. Рас-

чет аналогичных величин для СКК–BaSO₄–ПЭГ затруднен подбором стандарта для этой системы.

При модифицировании BaSO₄ небольшими количествами органических модификаторов резко возрастает эффективность колонок (с 900 до ~2500 т. т./м). При этом сохраняется высокая селективность сульфата бария к молекулам, имеющим близкое геометрическое строение и отличающимся электронной структурой.

Сравнение СКК–BaSO₄, СКК–BaSO₄–ПМС, СКК–BaSO₄–ПЭГ с ГТС

Представляло интерес оценить термодинамические характеристики адсорбции модельных веществ на исследованных колонках и сравнить их с типичным неспецифическим неполярным адсорбентом с однородной поверхностью (ГТС). В табл. 2 приведены дифференциальные изменения внутренней энергии адсорбции при нулевом заполнении поверхности ($-\Delta\bar{U}_1$), равные теплоте адсорбции q_1 , для исследованных адсорбатов на СКК–BaSO₄, СКК–BaSO₄–5% ПМС и СКК–BaSO₄–1% ПЭГ, а также на ГТС [21, 24]. В табл. 2 приведены также вклады специфического взаимодействия ароматических углеводородов с функциональными группами поверхности: $\Delta(\Delta\bar{U}_{1, \text{спец}}) = \Delta\bar{U}_1(\text{C}_6\text{H}_6) - \Delta\bar{U}_1(\textit{n}\text{-C}_6\text{H}_{14})$. Как видно, наибольшее дисперсионное взаимодействие имеет место для ГТС, затем идет СКК–BaSO₄; для СКК–BaSO₄–ПЭГ оно меньше, чем для СКК–BaSO₄–ПМС. Теплоты адсорбции специфически адсорбирующихся C₆H₆ и CH₃NO₂ на СКК–BaSO₄ очень большие. При модифицировании ПЭГ они резко падают (в 3–4 раза), при модифицировании ПМС падение меньшее (в 2.5 раза). Вклад специфического взаимодействия ароматических углеводородов для СКК–BaSO₄ составляет 122.6 кДж/моль, для СКК–BaSO₄–1% ПЭГ – в 10 раз меньше (12.0 кДж/моль), а для СКК–BaSO₄–5% ПМС – в 4 раза меньше (30.6 кДж/моль). Полученные данные, вероятно, объясняются тем, что, как уже отмечалось, при модифицировании поверхности BaSO₄ молекулами ПЭГ происходит взаимодействие Ba²⁺-катионов с кислородом эфирных групп, в результате чего на поверхности исчезают сильные центры специфической адсорбции, а появляются сравнительно слабые центры – эфирные кислороды. Для ГТС, модифицированной монсслоем ПЭГ, величина $\Delta(\Delta\bar{U}_{1, \text{спец}})$ для ароматических углеводородов составляет ~8 кДж/моль [25], т.е. ниже (на 4 кДж/моль), чем для системы СКК–BaSO₄–1% ПЭГ, вероятно, за счет влияния сильной ионной подложки BaSO₄.

Таким образом, при модифицировании поверхности BaSO₄ неполярной фазой Е-301 резко возрастает вклад в адсорбцию дисперсионных

взаимодействий, а удерживание специфически адсорбирующихся адсорбатов падает. При модифицировании поверхности BaSO_4 слабополярной фазой вклад дисперсионных взаимодействий не изменяется, а удерживание большинства специфически адсорбирующихся адсорбатов резко падает. Эффективность капиллярных колонок при модифицировании значительно возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Russo M.V., Goretti G.C., Liberti A. // High Resolution Chromatogr. and Capillar. Chromatogr. 1985. V. 8. P. 535.
2. Bruner F., Crescentini G., Mangani F. et al. // J. Chromatogr. 1987. V. 399. P. 87.
3. Bruner F., Crescentini G., Mangani F., Lattanzi L. // Ibid. 1989. V. 473. P. 93.
4. Березкин В.Г., Джумаев А.Р., Крупчик А.Р. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 2302.
5. Berezkin V.G., Volkov S.M. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 287.
6. Noji Th., Rijks J.A., Cramers C.A. // Chromatographia. 1988. V. 26. P. 139.
7. De Nijs R.C.M. // Pittsburgh Conference, 1987. Atlantic City. P. 573, 993.
8. Gaspar G. // Spectra 2000. 1987. V. 15. P. 63.
9. Do L., Raulin F. // J. Chromatogr. 1990. V. 514. P. 65.
10. European Chromatography and Analysis. 1991. V. 3. P. 25.
11. De Zeeuw J., de Nijs R.C.M., Buyten J.C., Peene J.A. // 8th Intern. Symp. on Capillary Chromatography. 1987. V. 1. P. 171.
12. Mohanraj S., Silva D.F. // Pittsburgh Conference. 1987. Atlantic City. P. 575.
13. Do L., Raulin F. // J. Chromatogr. 1989. V. 481. P. 45.
14. Belyakova L.D., Strokina L.M. // Ibid. 1986. V. 365. P. 31.
15. Belyakova L.D., Larionov O.G., Strokina L.M. // 8th Intern. Symp. on Capillary Chromatography. 1987. V. 1. P. 205.
16. Bruner F., Crescentini G., Mangani F. // Chromatographia. 1990. V. 30. P. 565.
17. Eltekov Ju.A., Khopina V.V., Kiselev A.V., Kovaleva N.V. // J. Colloid and Interface Sci. 1974. V. 47. P. 795.
18. Дайдакова И.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1992.
19. Neagle W., Rochester C.H. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1988. V. 84. P. 3615.
20. Neagle W., Rochester C.H. // Ibid. 1989. V. 85. P. 719.
21. Киселев А.В. Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967.
22. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986.
23. Березкин В.Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография. М.: Химия, 1986.
24. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.
25. Белякова Л.Д., Киселев А.В., Ковалева Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 177.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДСОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 543.544.45:547.538

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП МОЛЕКУЛЫ СОРБАТА НА ЕГО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ УДЕРЖИВАНИЕ

© 1993 г. В. А. Герасименко, В. М. Набивач

Днепропетровский химико-технологический институт

Исследована зависимость индекса удерживания от структуры алкильной группы в молекуле сорбата. Предложен новый параметр – приведенный инкремент индекса удерживания i_R . Показана линейная зависимость i_R от индуктивной константы σ^* алкильной группы в гомологических рядах непредельных соединений.

Корреляции хроматографического удерживания со структурными характеристиками анализируемых веществ имеют большое значение для решения проблемы идентификации компонентов сложных смесей. В случае неполярных или малополярных неподвижных фаз (НФ), удерживание соединений на которых определяется дисперсионными силами, указанные корреляционные зависимости базируются на предположении об аддитивности свободных энергий взаимодействия сорбатов с НФ, которые могут быть рассчитаны суммированием структурных инкрементов молекулы. В.Г. Березкиным [1] предложена математическая модель, согласно которой газохроматографическое удерживание R может быть представлено в виде функции от числа структурных элементов

$$R = \sum n_i P_i, \quad (1)$$

где n_i – число структурных элементов i -го вида в молекуле сорбата; P_i – постоянная, характеризующая вклад i -го структурного элемента в удерживание.

Применительно к системе индексов удерживания (ИУ) аддитивность вкладов отдельных структурных элементов молекул сорбатов была показана в работах Ковача [2]. Аддитивные схемы широко применяются для предсказания величин ИУ различных соединений; результаты исследований обобщены в обзорах [3 - 5]. Отмечено, что при расчетах по аддитивным схемам могут возникать ошибки, значительно превышающие необходимую для идентификации точность определения ИУ. Основной недостаток, приводящий к снижению точности расчетов, заключается в том, что вклад структурных элементов в удерживание не является постоянной величиной, а зависит от наличия и взаимного расположения других структурных фрагментов молекулы. В литературе отсутствуют зависимости, позволяющие учесть влияние молекулярной структуры сорбата на вклад в удерживание отдельных фрагментов его молекулы.

В настоящей работе исследовано влияние структуры алкильных групп на их вклад в газохроматографические ИУ при следующих предположениях.

Вклад в удерживание основного структурного элемента молекулы алкилпроизводного соединения считали величиной постоянной и равной индексу удерживания незамещенного соединения. Тогда вклад алкильной группы I_R определяется непосредственно из экспериментальных значений ИУ алкилпроизводного и незамещенного соединения:

$$I_R = I_{RX} - I_X. \quad (2)$$

Вклад всех углеродных атомов алкильного радикала считали одинаковым. Для обеспечения возможности сопоставления вкладов алкильных радикалов с различным числом углеродных атомов n_C использовали приведенный инкремент алкильной группы

$$i_R = I_R / n_C. \quad (3)$$

Накопленные данные по ИУ алкилпроизводных показывают, что структура и вклад алкильной группы в газохроматографическое удерживание не могут быть объяснены только ее экстенсивными параметрами (числом углеродных атомов n_C , молярной массой, молярным объемом), поскольку изомерные соединения имеют равные значения этих характеристик. Структура алкильного радикала может характеризоваться углом экранирования θ_C [6], создаваемым алкильным радикалом по отношению к основному структурному фрагменту молекулы сорбата. Можно предположить, что чем больше угол экранирования θ_C , тем сильнее затруднено взаимодействие основного структурного фрагмента с НФ, и тем меньше ИУ соответствующего алкилпроизводного. Величина вклада в удерживание i_R должна коррелировать со значением угла экранирования θ_C , создаваемым алкильной группой.

Действительно, такая зависимость наблюдается, например, для 1-алкилциклогексенов (рис. 1). Отсутствие зависимости для насыщенных соеди-

нений (алкилциклогексаны) свидетельствует, что алкильная группа служит не только экранирующим элементом в молекуле сорбата. Как и другие функциональные группы, она воздействует на электронную систему основного структурного фрагмента. Степень этого воздействия характеризуется индуктивной константой σ^* . Логично предположить существование взаимосвязи приведенного инкремента алкильной группы i_R с величиной индуктивной константы σ^* .

Исследовали опубликованные ИУ алкилпроизводных различных гомологических рядов [7 - 13] и значения индуктивных констант σ^* [14 - 16]. Определение коэффициентов уравнений проводили методом наименьших квадратов.

Нами установлена линейная зависимость приведенного инкремента алкильной группы i_R от индуктивной константы σ^* для алкилпроизводных различных гомологических рядов:

$$i_R = A + B\sigma^*. \quad (4)$$

Опубликованные в литературе данные по значениям индуктивных констант σ^* алкильных групп имеют некоторый разброс (табл. 1), что отражает особенности условий определения этих величин. Использование соотношений (2 - 4), экспериментально полученных, а также опубликованных в литературе данных по ИУ алкилбензолам позволило уточнить значения индуктивных констант алкильных групп различного строения применительно к условиям ГЖХ. Получены газохроматографические индуктивные константы $\sigma_{ГХ}^*$ алкильных групп (табл. 1).

Следует отметить, что зависимость (4) может быть использована также с целью определения индуктивных констант для алкильных радикалов, литературные данные для которых отсутствуют, но имеются опубликованные значения ИУ алкилпроизводных, содержащих соответствующие радикалы.

Оценка уровня корреляции зависимости (4) проведена для алкилпроизводных различных гомологических рядов. Высокий уровень корреляции ($r > 0.9$) наблюдался только для соединений, в которых алкильная группа сопряжена с π -электронной системой основного структурного фрагмента молекулы непосредственно или через мостиковую систему $-S-$ или $-CH_2-S-$ (табл. 2). Основной структурный фрагмент молекулы может представлять собой как двойную связь $-C=C-$ (алкены-1), так и циклические системы с гетероатомом или без него. Для соединений, в которых алкильная группа связана с атомом азота (N-алкилпирролы) зависимость (4) маскируется преобладающим влиянием на газохроматографическое удерживание неподеленной электронной пары азота.

Исследуемая зависимость (4) выполняется для индексов удерживания, измеренных на НФ раз-

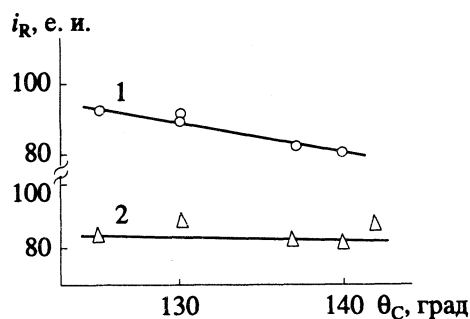


Рис. 1. Зависимость приведенного инкремента алкильной группы i_R от ее угла экранирования θ_C для гомологических рядов 1-алкилциклогексенов (1) и алкилциклогексанов (2).

личной химической природы. С ростом полярности НФ увеличивается угол наклона зависимости (4).

Найденные значения $\sigma_{ГХ}^*$ использованы для построения математической модели, устанавливающей взаимосвязь ИУ алкилпроизводных различных гомологических рядов с величинами газохроматографических индуктивных констант алкильных групп согласно уравнению:

$$I_{RX} = I_X + n_C(A + B\sigma_{ГХ}^*). \quad (5)$$

Для расчетов использованы данные по индексам удерживания [7 - 13]. Определение коэффициентов уравнения (5) проводили с применением индексов удерживания только изомерных бутилпроизводных. Для всех математических моделей наблюдался высокий уровень корреляции (табл. 3).

Таблица 1. Индуктивные константы алкильных групп

Алкильная группа	$-\sigma^*$			$-\sigma_{ГХ}^*$
	[14]	[15]	[16]	
Метил	0	0	0	0.024
Этил	0.1	0.1	0.101	0.084
Пропил	0.115	0.115	0.116	0.112
1-Метилэтил	0.19	0.192	0.195	0.223
Бутил	0.13	0.13	0.131	0.101
1-Метилпропил	0.21	0.21	0.21	0.224
2-Метилпропил	0.125	0.125	0.124	0.226
1,1-Диметилэтил	0.3	0.3	0.288	0.276
Пентил		0.162	0.145	0.099
1-Метилбутил			0.223	0.216
2-Метилбутил			0.14	0.179
3-Метилбутил		0.13	0.14	0.175
1-Этилпропил	0.225	0.225	0.222	0.246
1,1-Диметилпропил		0.315	0.305	0.237
2,2-Диметилпропил	0.165	0.165	0.13	0.296
Гексил			0.159	0.095
Аллил				0.152

Таблица 2. Результаты статистической обработки уравнения (4) для соединений различных гомологических рядов

Гомологический ряд	НФ	A	B	r	Δ , е. и.
Алкены-1 [7]	СКВ	111.1	91.7	0.974	1.8
	СДВБ	105.0	56.8	0.96	1.4
1-Алкилциклопентен [7]	СКВ	104.3	87.2	0.991	0.7
1-Алкилциклогексен [7]	СКВ	99.8	88.1	0.994	0.7
1-Алкилциклопентадиен [8]	СКВ	106.8	86.2	0.975	1.5
	ПЭГ	107.8	138.9	0.995	0.9
2-Алкилциклопентадиен [8]	СКВ	105.2	81.9	0.977	1.5
	ПЭГ	103.5	128.5	0.995	0.9
5-Алкилциклопентадиен [8]	СКВ	128.8	228.2	0.966	2.9
	ПЭГ	132.2	291.7	0.978	3.0
2-Алкилпиррол [9]	МФС	106.9	184.4	0.967	4.5
1-Алкил-2,5-диметилпиррол [9]	МФС	88.7	146.0	0.9	5.5
2-Алкилпирразин [10]	МС	103.4	90.6	0.942	2.1
Алкилфурфурилсульфид [11]	МС	93.4	79.6	0.9	3.7
Алкил(2-тиенил)-сульфид [12]	МС	94.8	96.2	0.92	3.7
Алкил(3-тиенил)-сульфид [12]	МС	106.7	180.1	0.985	2.7

Обозначения: r – коэффициент корреляции, Δ – среднеквадратичное отклонение, СКВ – сквалан, СДВБ – сополимер стирола и дивинилбензола, ПЭГ – карбовакс 20М, МФС – метилфенилсилоксан ДС-550, МС – метилсилоксан OV-101.

Таблица 3. Оценка прогнозирующих возможностей уравнения (5) для расчетов ИУ алкилпроизводных различных гомологических рядов

Гомологический ряд	A	B	r	$\bar{\Delta}$, е. и.	
				C ₁ –C ₃	C ₅ –C ₆
Алкены-1 [7]	112.2	93.6	0.92	0.7	7.4
1-Алкилциклопентадиен [8]	108.0	93.0	0.992	3.4	5.9
2-Алкилциклопентадиен [8]	106.5	90.0	0.992	2.9	3.3
Алкилпирразины [10]	104.0	93.7	0.998	7.6	6.7
2-Алкилтиофены [13]	107.3	88.0	0.996	3.2	3.4

Примечание. В [7, 8] при определении индексов удерживания в качестве НФ использовали сквалан (изотермические условия); в [10, 13] – метилсилоксан OV-101 (линейное программирование температуры).

Полученные уравнения использовали для оценки точности прогнозирующего расчета ИУ других гомологов ряда как с меньшим, так и с большим числом углеродных атомов в алкильной группе. Точность расчетов оценивали с помощью величины Δ , определяемой как разность между расчетными и опубликованными индексами удерживания. Средняя ошибка расчета $\bar{\Delta}$ возрастает с увеличением числа углеродных атомов алкильного радикала за счет масштабного фактора. Однако в целом она близка к значению общепринятого критерия точности идентификации [17]. Исследуемая зависимость (5) применима к описанию ИУ как в изотермическом, так и в режиме линейного программирования температуры анализа (табл. 3).

Таким образом, высокий уровень корреляции зависимости (5) позволяет использовать ее для прогнозирующего расчета индексов удерживания алкилпроизводных непредельных алифатических, алициклических и гетероциклических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березкин В.Г. // Нефтехимия. 1961. Т. 1. № 1. С. 169.
2. Kovats E. // Helv. Chim. Acta. 1958. В. 41. No. 7. S. 1915.
3. Андерсон А.А. Газовая хроматография аминсоединений. Рига: Зинатне, 1982. 374 с.
4. Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Ю.Н. Качественный газохроматографический анализ. М.: Наука, 1978. 244 с.
5. Григорьева Д.Н., Головня Р.В. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 10. С. 1733.
6. Имянитов Н.С. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. С. 916.
7. Ранг С.А., Орав А.Э., Кунингас К.Р. и др. Газохроматографические характеристики ненасыщенных углеводородов. Таллинн, 1988. 206 с.
8. Sojak L., Ruman J., Janak J. // J. Chromatogr. 1987. V. 391. No. 1. P. 79.
9. Kaluza G.A., Martin F. // J. Gas Chromatogr. 1967. V. 5. No. 11. P. 562.
10. Misara S., Masuda H. // J. Chromatogr. 1987. V. 402. No. 2. P. 309.
11. Мишарина Т.А., Аэров А.Ф., Головня Р.В. и др. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 8. С. 1489.
12. Мишарина Т.А., Аэров А.Ф., Головня Р.В. // Там же. 1990. Т. 45. № 3. С. 535.
13. Sinninghe D.J.S., Kock Van Dalen A.C., De Leuw J.W., Schlenk P.A. // J. Chromatogr. 1988. V. 435. No. 3. P. 435.
14. Taft R.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 76. No. 8. P. 1541.
15. Rosado Lojo O., Hancock C.K., Danti A. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. No. 6. P. 1899.
16. Fellous R., Luft R., Rabine J.P. // J. Chromatogr. 1977. V. 136. No. 1. P. 5.
17. Светлова Н.И., Григорьева Д.Н., Журавлева И.Л., Головня Р.В. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 7. С. 1292.

**МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА
ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ**

УДК 543.544+541.63

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФИТИРОВАННОЙ
ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ
МОНОСЛОЕМ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
бис(ГЕКСИЛОКСИБЕНЗИЛИДЕН)ФЕНИЛЕНДИАМИНА**

© 1993 г. В. И. Назарова, К. Д. Щербакова, О. А. Щербакова

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

С помощью метода газовой хроматографии показано, что адсорбированный монослой жидкого кристалла (ЖК), нанесенный на поверхность графитированной термической сажи (ГТС), имеет молекулярный ориентационный порядок, аналогичный мезоморфному состоянию вещества. Для модифицированного сорбента обнаружены снижение адсорбционного потенциала и увеличение общей структурной селективности при разделении полиядерных ароматических и частично гидрированных соединений. Это объяснено, с одной стороны, влиянием ГТС на монослой, с другой стороны, влиянием монослоя ЖК на адсорбцию исследуемых веществ. Обнаружено совпадение порядка элюирования изомерных полиядерных углеводородов на модифицированной и исходной ГТС, что облегчает идентификацию исследуемых соединений.

Установление закономерностей связи удерживания со структурой молекул исследуемых веществ является одной из наиболее интересных возможностей хроматографического исследования. В газоадсорбционном варианте хроматографии на неспецифическом одноатомном адсорбенте с однородной поверхностью, каковым является графитированная термическая сажа (ГТС), такая связь показана в целом ряде работ [1, 2]. На этом основан хроматоскопический метод изучения структуры молекул, разработанный авторами [3 - 5]. В газожидкостном варианте хроматографии связь характеристик удерживания со структурой молекул много сложнее [6 - 10]. Однако при использовании жидкокristаллических веществ в качестве неподвижной жидкой фазы проявляется довольно высокая чувствительность к форме и геометрическим размерам сорбирующихся молекул. Структурная селективность в этом случае определяется упорядоченностью мезофазы [11], длинные и плоские молекулы лучше встраиваются в решетку жидкого кристалла, тогда как нелинейные и неплоские молекулы не могут проникать так легко между анизотропными молекулами мезогена, а следовательно, быстрее проходят через колонку.

В целом ряде работ установлено, что состояние жидкокristаллической неподвижной фазы определяется природой подложки и характером ее поверхности, причем в этом случае ориентирующее воздействие ее на структуру неподвижного слоя более значительно, чем в случае традиционных жидких фаз [11 - 13]. Как в случае инертных, так и в случае активных носителей чувствительность слоя к структуре молекул адсорбатов зави-

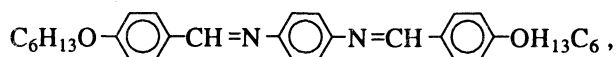
сит от количества нанесенного жидкого кристалла (ЖК) [14 - 16]. В работе [17] подчеркивается, что существует взаимосвязь между конформационными изменениями и электронной структурой молекул ЖК с различными типами их упорядоченности в мезофазе. Монослой ЖК, нанесенный на активную подложку кремнеземного типа (стекло, силохром), а также расщепленный графит образуют сильно ориентированные слои в результате короткодействующих поверхностных специфических и неспецифических взаимодействий в первом адсорбционном слое [18]. Методом туннельной микроскопии [19] получены данные о состоянии монослоя ЖК на расщепленном графите, определены расположение и ориентация молекул в решетке.

В монослойной пленке происходит более слабое перекрывание концевых групп молекул по сравнению с объемом, в работе [19] особо подчеркивается, что структура слоя скорее молекулярная, чем жидкокristаллическая. Поэтому понятие мезофазы в этом случае теряет свой смысл и мезоморфные превращения отсутствуют. Высокая структурная селективность монослоя ЖК холестерического типа на гидроксильированном и дегидроксильированном силохроме была обнаружена при газохроматографическом разделении изомеров ксилола [20].

Цель данной работы – выяснение структурной селективности адсорбента, полученного на основе ГТС, модифицированной монослоем ЖК нематического типа. Адсорбция молекул на непористой однородной поверхности ГТС зависит от геометрии молекул и их поляризуемости. Эта же закономерность прослеживается в упомянутых

выше работах, при адсорбции молекул на пленке ЖК. Графитированная термическая сажа, обладающая высоким адсорбционным потенциалом, требует значительных рабочих температур, ее гранулы механически непрочны. Вместе с тем, большинство ЖК в нематическом состоянии имеют узкий температурный диапазон. Поэтому с учетом достоинств и недостатков ГТС и жидкокристаллических стационарных фаз представляло интерес провести модифицирование ГТС жидкокристаллическим веществом. В этом случае необходимо выяснить роль неспецифического адсорбционного поля носителя в проявлении анизотропных свойств монослоя, с одной стороны, и влияние монослоя на проявление адсорбционных свойств ГТС, с другой стороны.

В качестве адсорбента-носителя использовали ГТС с удельной поверхностью $7.6 \text{ м}^2/\text{г}$ марки Sterling MT 3100 D4. Для нанесения монослоя выбран высокотемпературный жидкий кристалл нематического типа бис(гексилоксибензильден)фенилендиамин (I), торговая марка Н-75, имеющий следующую формулу:



С – кристаллическое состояние, S – смектическое состояние, N – нематическое состояние, I – изотропная жидкость. Соединение I имеет низкое давление насыщенного пара и довольно широкий температурный диапазон мезофазы.

Расчет количества ЖК, соответствующего монослою, был сделан на основе ван-дер-ваальсовых размеров молекул с учетом следующих условий: а) отсутствие активных концевых групп у молекул ЖК; б) энергетически наиболее выгодная горизонтальная упаковка линейных молекул ЖК; в) отсутствие пор на поверхности ГТС. Величина, соответствующая площади, занимаемой одной молекулой ЖК на поверхности ГТС, оказа-

лась равной $185 \text{ \AA}^2$, а количество жидкокристаллического вещества, соответствующее монослойному покрытию, составляло по расчету $0.9 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$.

Газохроматографические измерения проводили на аналитических хроматограммах "Хром-5" (Чехия) и ЛХМ-8МД (Россия), переоборудованных для физико-химических исследований [21], с пламенноионизационными детекторами (ПИД). В работе использовали микронабивные колонки с внутренним диаметром капилляра (стекло) от 0.75 до 1.00 мм и длиной от 0.25 до 0.90 м с ГТС, модифицированной жидким кристаллом, и с хроматоном, содержащим 5 масс. % ЖК. Модифицирование ГТС жидким кристаллом и нанесение его на хроматон проводили осаждением из растворов хлористого метилена при постоянном встряхивании частиц с последующим кондиционированием при нагревании в токе азота. Хроматографические характеристики адсорбции исследуемых веществ на модифицированной ГТС сравнивали с таковыми, полученными на исходной ГТС в работе [22] и в объеме жидкокристаллической фазы, нанесенной на хроматон NAW. В качестве адсорбатов были выбраны изомерные смеси частично и полностью гидрированных ароматических соединений. Дозирование адсорбатов в колонку производили из 10%-ных растворов в этиловом спирте и бензоле, без разбавления газового потока.

На рис. 1 представлены зависимости логарифмов удерживаемых объемов фенантрена и антрацена от обратной температуры в объемной фазе ЖК на хроматоне NAW. Характер кривых подчиняется известному представлению о фазовых переходах ЖК. На графике ясно выражены три области фазового состояния I: кристаллическая, смектическая и нематическая. Переход ЖК из твердого состояния в смектическое сопровождается некоторым уменьшением, а затем, при переходе к нематическому состоянию, увеличением удерживания. С дальнейшим повышением температуры удерживание закономерно уменьшается. Совпадение температур фазовых переходов чистого ЖК и ЖК, нанесенного на хроматон, подтверждает, что при данной степени пропитки инертный носитель не оказывает существенного влияния на свойства жидкокристаллической фазы. Разделение сорбатов происходит за счет различия энтальпий растворения сорбатов в объеме ЖК. Максимальная структурная селективность $\alpha = V_g(\text{антрацена})/V_g(\text{фенантрена})$ соответствует нематическому состоянию.

Как видно из рис. 2, изломов на зависимостях логарифмов удерживаемых объемов фенантрена и антрацена на ГТС, модифицированной монослоем ЖК, не наблюдается. Следовательно, монослой ЖК на поверхности ГТС фазовых переходов не претерпевает, изменение физических свойств здесь происходит постепенно. В рассматриваемом диапазоне температур сохраняется

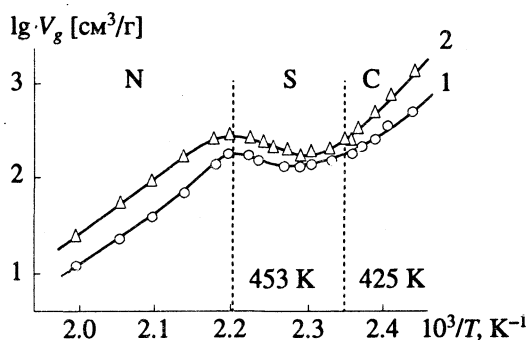
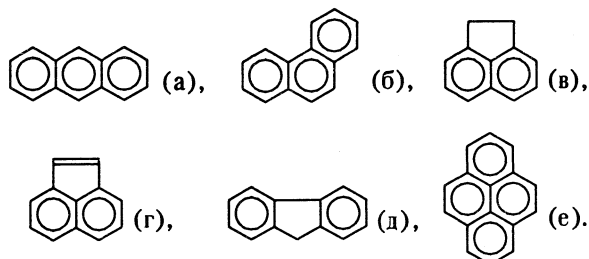


Рис. 1. Температурные зависимости удерживаемых объемов фенантрена (1) и антрацена (2) на хроматоне NAW с 5% жидкого кристалла. Длина колонки 25 см, диаметр колонки 1 мм, скорость газа-носителя азота 10 мл/мин, ПИД.

высокая селективность разделения этих компонентов. Кроме антрацена (а) и фенантрена (б), на модифицированной ГТС были исследованы аценафтен (в), аценафтилен (г), флуорен (д) и пирен (е), их схематические формулы приведены ниже:



В табл. 1 приведены значения характеристик их удерживания на разных неподвижных фазах, величины коэффициентов селективности $\alpha = V_g(\text{фенантрен})/V_g(\text{антрацен})$ для этих же фаз приведены ниже

Сорбент	ЖК	ГТС	ГТС + ЖК
α	1.45	1.22	1.65

Из данных табл. 1 следует, что абсолютные величины удерживания на модифицированной ГТС весьма значительно снизились по сравнению с величинами, полученными как на исходной ГТС при адсорбции, так и при растворении в ЖК. Величины удерживания ароматических веществ на исходной ГТС приведены к температуре 473 К экстраполяцией. Значительное снижение неспецифических взаимодействий на модифицированной ГТС может отражать увеличение расстояния взаимодействующих молекулярных центров между адсорбатом и адсорбентом на толщину слоя. Кроме того, величины удерживания отражают вклад специфических взаимодействий молекул адсорбатов с молекулами ЖК. В данном случае наличие в молекуле адсорбента (ЖК) бензольных колец обуславливает высокое сродство к ароматическим молекулам сорбатов. Увеличение селективности, полученное при разделении фенантрена и антрацена на модифицированной ГТС, — есть суммарный эффект действия адсорбционного поля ГТС и монослоя ЖК, находящегося в структурированном состоянии, аналогичном мезоморфному состоянию объемной фазы.

Необходимо отметить, что порядок элюирования компонентов на исходной ГТС и в объемной фазе ЖК на хроматоне совпадает почти для всех исследуемых веществ. Что касается селективности мезоморфной фазы к ароматическим веществам, то она высока и это видно на примере разделения смеси тетрациклических ароматических углеводородов на короткой микронабивной колонке (МНК) (рис. 3). Структурная селективность объемной фазы жидкого кристалла по отношению к изомерам пергидросоединений при отсутствии специфических взаимодействий проявляется в меньшей степени. В этом случае разде-

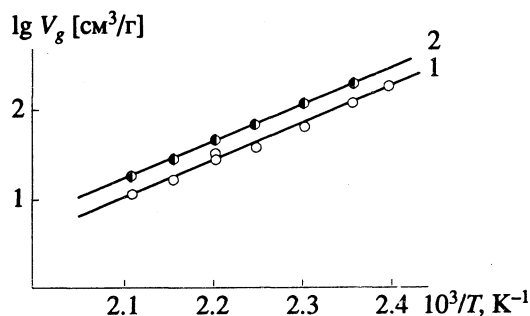


Рис. 2. Температурные зависимости удерживаемых объемов фенантрена (1) и антрацена (2) на ГТС, модифицированной монослоем ЖК. Длина колонки 45 см, диаметр 1 мм, скорость газа-носителя азота 10 мл/мин, фракция зерен ГТС 0.16 - 0.18 мм, масса адсорбента 0.55 г, входное давление от 1.7 до 1.9 ати в зависимости от температуры.

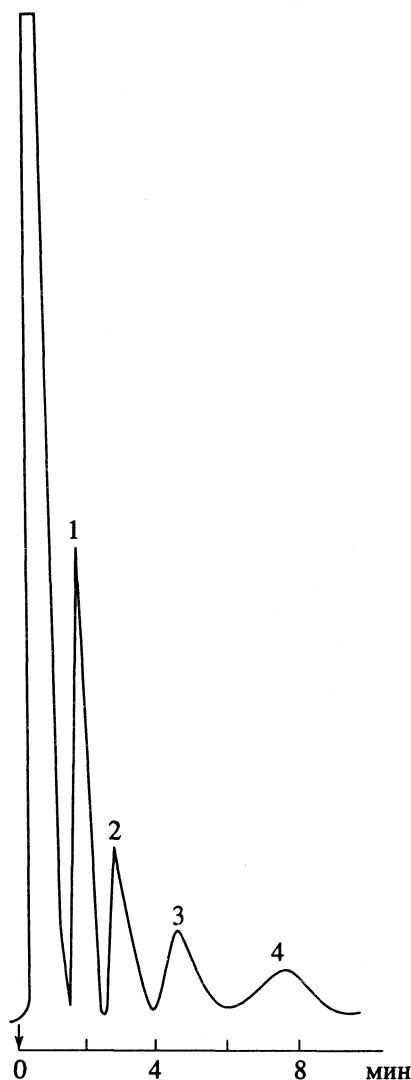


Рис. 3. Хроматограмма смеси тетрациклических ароматических углеводородов на МНК с 5% ЖК на хроматоне NAW, фракция 0.16 - 0.18 мм, масса адсорбента 0.0841 г, входное давление 1.9 ати, скорость газа-носителя азота 10 мл/мин, длина колонки 0.25 см, диаметр 1 мм, 220°C.

ление изомеров происходит только за счет различия в строении этих молекул.

На колонке длиной 90 см (диаметр 1 мм, 185°C, масса адсорбента 0.2029 г, скорость газа-носителя азота 3 мл/мин) с жидкокристаллической неподвижной фазой, нанесенной на хроматон NAW, смесь изомеров пергидроантрацена не разделилась полностью (рис. 4а), тогда как на исходной ГТС (длина колонки 1.2 м, диаметр 1 мм, скорость газа-носителя азота 10 мл/мин, 220°C, ПИД, масса ГТС 0.7880 г, входное давление 2.1 ати) та-

кое разделение возможно (рис. 4б). Идентификация пиков, в случае их разделения на 5% ЖК (рис. 4а), была выполнена с учетом их процентного состава в смеси. На рис. 4в приведено разделение этой смеси на модифицированной ЖК графитированной термической саже, в колонке длиной 45 см, диаметром 1 мм при программировании температуры от 160 до 170°C, начиная с 4 мин. Остальные условия эксперимента для данных, приведенных на рис. 4г, соответствуют рис. 2. Порядок выхода компонентов на всех упомянутых выше колонках совпадает. При разделении изомеров пергидроантрацена на модифицированной ГТС по сравнению с разделением их на исходной саже, селективность, оцениваемая по первым двум пикам на хроматограммах, незначительно снизилась, а рабочая температура, необходимая для разделения, снизилась и весьма значительно, примерно на 80 град.

На рис. 5 приведено полное разделение смеси изомеров декагидропиренов, полученных гидрированием гексагидропирена в условиях низких температур в лаборатории органической химии МГУ. В этом случае возможно существование пяти теоретически обоснованных изомеров. Идентификация пиков этой смеси проводилась так, как это было сделано в работе [21], в соответствии с модельными представлениями о структурах этих молекул и суммой расстояний их атомов от плоской поверхности адсорбента (Σr_i). Согласно порядку уменьшения этой величины, первым из колонки с ГТС, модифицированной I, должен выйти изомер, в молекуле которого недогидрировано В-кольцо, а кольца в последовательности А-D-С имеют сочленение *цис*, т.е. атомы водорода при атомах углерода 8, 12 и 16 направлены в одну сторону от плоскости среднего цикла.

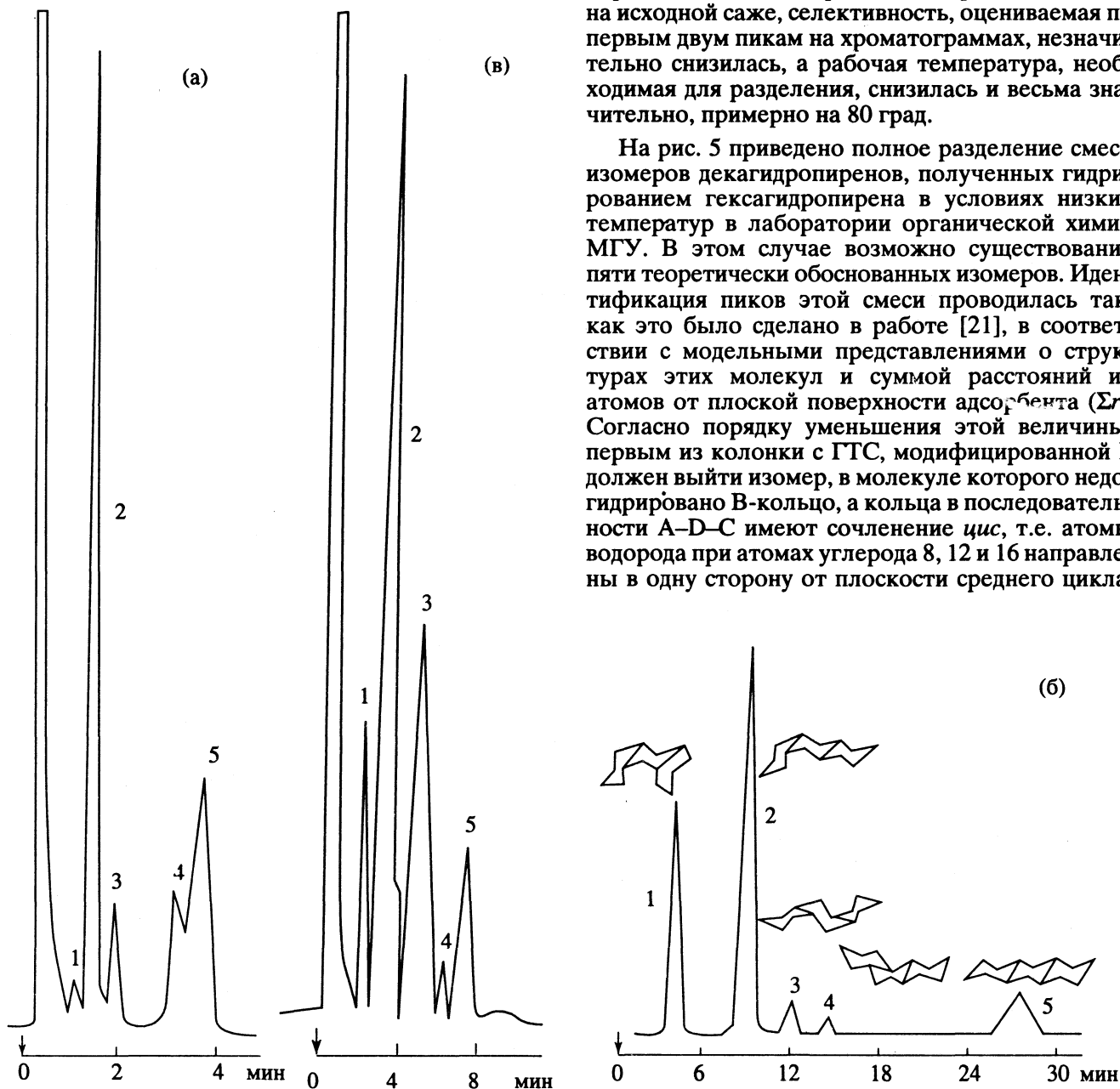


Рис. 4. Хроматограмма смеси изомеров пергидроантрацена на МНК с 5% ЖК на хроматоне NAW (а), с исходной ГТС [22] (б) и с ГТС, модифицированной ЖК (в). Порядок выхода компонентов: 1 – *цис-син-цис*, 2 – *цис-син-транс*, 3 – *цис-анти-цис*, 4 – *транс-анти-транс*, 5 – *транс-син-транс*.

Таблица 1. Удерживаемые объемы (V_g , см³/г), изменение внутренней энергии ($-\Delta\bar{U}$, кДж/моль), измеренные на различных сорбентах при 473 К

Вещество	ЖК		ГТС		ГТС + ЖК	
	V_g	$-\Delta\bar{U}$	V_g	$-\Delta\bar{U}$	V_g	$-\Delta\bar{U}$
Аценафтен	822	55	1751	91	16.7	76
Аценафтилен	836	51	1975	93	6.7	64
Флуорен	384	38	8334	79	15.5	79
Пирен	5380	43	—	—	83.3	64
Фенантрин	1194	45	53662	97	19.5	77
Антрацен	820	42	44017	97	11.8	76

Этот изомер ADC-*цис-цис*-декагидро-В-пирен имеет самую изогнутую форму молекулы и наибольшую сумму расстояний атомов от плоскости адсорбционного поля. Остальные изомеры выходят по мере уменьшения величины (Σr_i). Вторым из колонки выходит изомер ADC-*цис-транс*-декагидро-В-пирен, в молекуле которого недогид-

рировано В-кольцо, а кольца А–D–С имеют *цис*- и *транс*-сочленения. Третий пик на хроматограмме принадлежит изомеру, у которого недогидрировано А-кольцо, а кольца BCD находятся в *транс-цис*-сочленении, т.е. изомеру BCD-*транс-цис*-декагидро-А-пирену. Четвертым пиком выходит ADC-*транс-транс*-декагидро-В-пирен, пятым – изомер с недогидрированным А-кольцом и *цис*-сочленением BCD-колец. Шестым на хроматограмме выходит исходное вещество гексагидропирен, его молекула имеет наиболее плоскую структуру. Разделение изомеров этой смеси на неподвижной жидкой фазе OV-I приводится в работе [23].

Температура, необходимая для элюирования изомеров этой смеси на модифицированной жидким кристаллом ГТС, снижена по сравнению с температурой, требуемой для элюирования их на исходной саже, на 150 - 180 град. Хроматограмма, представленная на рис. 5, получена на микронабивной колонке с ГТС, модифицированной I, длиной 45 см. Высокая селективность разделения компонентов этой смеси в данном случае объясняется суммарным вкладом взаимодействий неспецифического дисперсионного и специфического, вызванного присутствием в молекулах декагидропиренов ароматического цикла либо в положении А, либо в положении В. По сравнению с селективностью разделения этой смеси на жидкокристаллической фазе, селективность при разделении на модифицированной монослоем жидкого кристалла ГТС выше. На рис. 6 приведены графики зависимости $\lg V_g$ от обратной температуры. Из рисунка видно, что высокая селективность сохраняется во всем рассматриваемом диапазоне температур. Это подтверждает предположение о высокой ориентационной упорядоченности и прочности монослоя жидкого кристалла, нанесенного на однородную поверхность графита (ГТС).

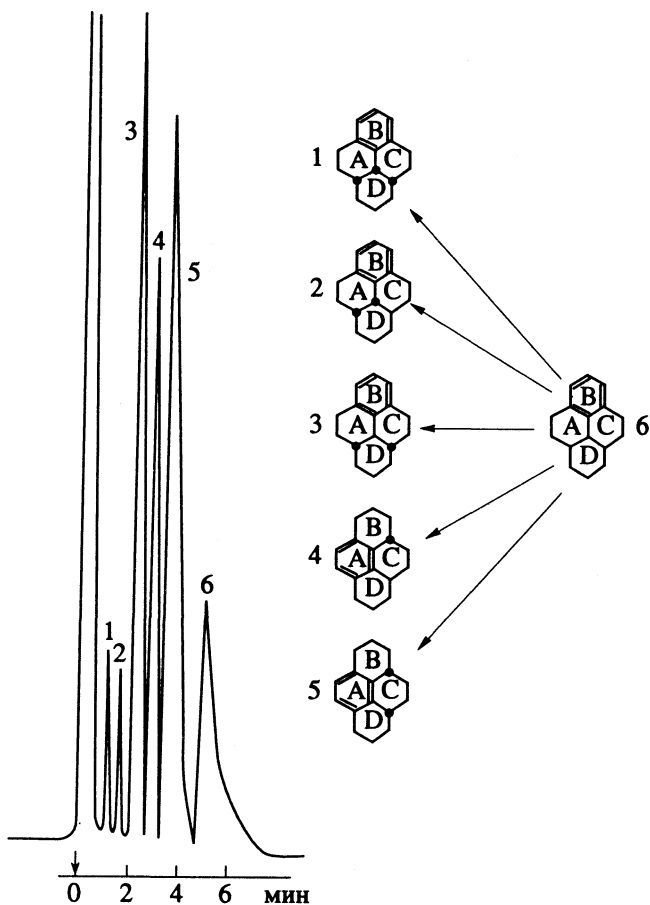


Рис. 5. Разделение смеси изомеров пергидропирена на МНК с ГТС, модифицированной монослоем ЖК, при температуре опыта 180°C, порядок выхода компонентов указан на схеме, остальные условия как на рис. 2 и 4в.

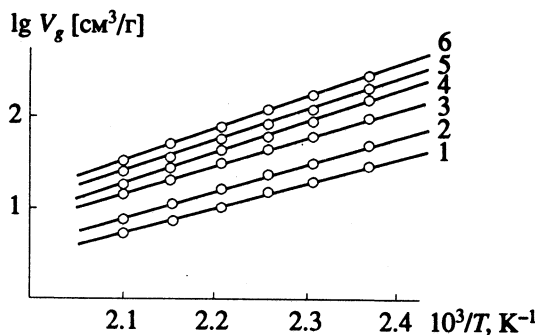


Рис. 6. Температурная зависимость удерживаемых объемов изомеров пергидропирена на МНК с ГТС, модифицированной монослоем ЖК. Измерения выполнены на той же колонке, что и в случае рис. 2. Номера прямых соответствуют нумерации пиков на рис. 5.

Анализ характеристик удерживания, полученных для полиядерных углеводородов на хроматографических колонках с исходной ГТС, с объемной фазой ЖК и с ГТС, модифицированной монослоем этого же жидкого кристалла, показывает, что снижение адсорбционного потенциала и рабочих температур обусловлено воздействием монослоя ЖК. В адсорбированном монослое жидкого кристалла отсутствуют фазовые переходы, расширен диапазон рабочих температур. Обнаружено увеличение структурной селективности ГТС, модифицированной ЖК при разделении ароматических и частично гидрированных изомерных полиядерных соединений по сравнению как с исходной ГТС, так и с жидкокристаллической фазой. Исходя из результатов исследования, можно сделать вывод, что молекулярный ориентационный порядок двумерной пленки I на поверхности ГТС подобен мезоморфному состоянию жидкокристаллического вещества. Поэтому связь величин удерживания углеводородов со структурой молекул в изучаемой адсорбционной системе аналогична наблюдаемой на исходной ГТС. Графитированная термическая сажа, модифицированная монослоем I или другого ЖК, с применением более эффективных капиллярных хроматографических колонок может быть перспективна для разделения сложных изомерных смесей высококипящих веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979.
2. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986.
3. Kiselev A.V., Poshkus D.P. // Faraday Discussions. 1980. V. 15. P. 13.
4. Киселев А.В. Современные проблемы физической химии. М.: Химия, 1982.
5. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Щербакова К.Д. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 1329.
6. Laden A.V. // Chromatographia. 1971. V. 4. P. 171.
7. Головня Р.В., Григорьева Д.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 3. С. 596.
8. Engewald W., Wennrich L. // Chromatographia. 1976. V. 9. P. 540.
9. Набивач В.М., Васильев В.Е. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 1873.
10. Voelkel A. // J. Chromatogr. 1989. V. 464. P. 251.
11. Witkiewicz Z. // Ibid. 1982. V. 251. P. 311.
12. Oweimreen G.A. // Mol. Cryst., Liq. Cryst. 1981. V. 68. P. 257.
13. Shoji K., Ishiji T., Takeda M. // Chem. Soc. Japan. 1980. V. 4. P. 557.
14. Rayss J., Waksmundzki F. // J. Chromatogr. 1984. V. 292. P. 207.
15. Marciniak W., Witkiewicz Z. // Ibid. 1981. V. 207. P. 333.
16. Marciniak W., Witkiewicz Z. // Ibid. 1985. V. 324. P. 299.
17. Саркисян А.С., Ялоян С.М. // Журн. структур. химии. 1989. Т. 30. С. 175.
18. Mullin C.S., Guyot-Sionnest P., Shen R. // Phys. Rev. 1989. V. A39. P. 3745.
19. Smith D.P.E., Horber H., Gerber Ch., Binnig G. // Science. 1989. V. 245. P. 43.
20. Ветрова С.П., Карабанов Н.П., Яшин Я.И. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. С. 1165.
21. Kiselev A.V., Nazarova V.I., Shcherbakova K.D. // Chromatographia. 1984. V. 18. P. 183.
22. Kiselev A.V., Nazarova V.I., Shcherbakova K.D. // Ibid. 1981. V. 14. P. 148.
23. Mann G., Sicker A., Herzsuh R. et al. // Prakt. Chemie. 1989. B. 331. S. 267.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 543.544

ПОДВИЖНОСТЬ АДсорБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ИОННОМ АДсорБЕНТЕ – СУЛЬФАТЕ БАРИЯ

© 1993 г. С. А. Резников*, Л. Д. Белякова**

*Институт нефте- и углехимического синтеза, Ангарск

** Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Из величин констант Генри и изменений внутренней энергии адсорбции, определенных газохроматографическим методом, вычислены изменения энтропии адсорбции органических веществ на ионном адсорбенте – сульфате бария. Статистическим методом рассчитаны изменения энтропии адсорбции этих веществ на данном адсорбенте. На основании сравнения экспериментальных и расчетных величин сделаны некоторые выводы о механизме адсорбции исследованных соединений на сульфате бария.

Разделение и идентификация сложных смесей соединений с близкими физико-химическими свойствами требуют создания новых термостойких адсорбентов, чувствительных к электронной структуре разделяемых молекул. Таким адсорбентом является сульфат бария [1, 2]. Для выявления способности $BaSO_4$ к различным типам межмолекулярных взаимодействий газохроматографическим методом исследованы термодинамические характеристики адсорбции веществ разной природы [3 - 5]. В данной работе на основе полученных в [3 - 5] значений констант Генри K_T и изменений внутренних энергий адсорбции $-\Delta \bar{U}_1$ рассчитаны изменения энтропии адсорбции. Сравнение экспериментальных изменений энтропии адсорбции со значениями изменений энтропии, рассчитанными статистическими методами, позволяет сделать некоторые выводы о подвижности адсорбированных молекул разной природы на ионной поверхности сульфата бария.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия синтеза образца $BaSO_4$ и его характеристики приведены в [3 - 5]. Методика измерения термодинамических характеристик адсорбции веществ разной природы газохроматографическим методом описаны там же. Для расчета изменения энтропии адсорбции $\Delta S_{экс}$ сначала вычисляли константу Генри при 298 К [6], затем рассчитывали величины $\Delta S_{экс}$ по формуле:

$$\Delta S_{экс} = R \ln K_T - \Delta \bar{U}_1 / T + 14.916 R.$$

Эта формула отвечает следующему стандартному состоянию: давление в газовой фазе $p_{ст} = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$, двумерное давление на поверхности $F_{ст} = 3.38 \times 10^{-2} \text{ Н/м}$. В этом случае расстояние между молекулами адсорбированного вещества будет примерно такое же, как расстояние между молекулами в газовой фазе [7].

Для выяснения вопроса, какие виды движения у адсорбированной молекулы изменились по сравнению с газовой фазой, изменение энтропии, рассчитанное из экспериментальных данных, сопоставляли с изменением энтропии, соответствующим потере адсорбированной молекулой одной или двух степеней свободы поступательного движения. Значения этих изменений рассчитывали статистическими методами. Если молекула теряет только одну степень свободы, а вращательные и колебательные движения остаются такими же, как в газовой фазе, изменение энтропии описывается формулой Кембола [8]

$$\Delta S_{пост} = R \ln(MT^2) - 19.343,$$

где M – молекулярная масса адсорбента, $R = 8.314 \text{ Дж/(моль К)}$. Это случай делокализованной адсорбции.

Когда молекула теряет две степени свободы, а вращательные и колебательные движения остаются такими же, как в газовой фазе, изменение энтропии рассчитывается по формуле

$$\Delta S_{лок} = \Delta S_{пост} + R \ln(\tau_{пост} / \tau_{лок}),$$

где $\tau_{пост}$ и $\tau_{лок}$ – периоды колебания молекулы перпендикулярно поверхности для случая, когда молекула теряет одну степень свободы и две степени свободы соответственно (рассчитываются по формуле Кембола). Это случай локализованной адсорбции.

Значение энтропии адсорбции отрицательно, так как оно представляет собой разность, в которой из меньшей величины – энтропии вещества на поверхности – вычитается большая величина – энтропия вещества в идеальном газе. Удобнее сопоставлять между собой положительные величины. Поэтому в дальнейшем будем сопоставлять значения $-\Delta S_{экс}$, $-\Delta S_{пост}$, $-\Delta S_{лок}$. Адсорбция будет делокализованная, в соответствии с классификацией Кембола, если $-\Delta S_{экс} < -\Delta S_{лок}$. Соот-

ветственно адсорбция будет локализованная, если $-\Delta S_{\text{экс}} \geq -\Delta S_{\text{лок}}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

***n*-Алканы и *n*-алкены.** Насыщенные углеводороды взаимодействуют с поверхностью BaSO_4 неспецифически, в основном за счет дисперсионных сил. Энергия неспецифического взаимодействия на поверхности BaSO_4 значительно меньше, чем на поверхности неспецифического неполярного адсорбента – графитированной термической сажи (ГТС) ($-\Delta \bar{U}_1$ для $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ равны 35 и 49 кДж/моль соответственно). Как следует из табл. 1, адсорбция *n*-алканов делокализованная. Теплоты адсорбции с увеличением n_C (число углеродных атомов) растут, соответственно энтропия $-\Delta S_{\text{экс}}$ увеличивается от 47 до 63 Дж/(моль К), т.е. подвижность молекул на поверхности уменьшается за счет усиления дисперсионного взаимодействия. Для *n*-гексана и *n*-гептана на BaSO_4 наблюдается сверхподвижная адсорбция ($-\Delta S_{\text{экс}} < -\Delta S_{\text{лок}}$). Эти молекулы свободно передвигаются на поверхности, могут оторваться от поверхности, но обязательно вернуться на нее. Молекулы совершают колебания перпендикулярно поверхности, т.е. частично сохраняется третья степень свободы, энтропия которой для гексана $-\Delta S = -5$, для гептана -2 Дж/(моль К). Для октана адсорбция подвижная, но молекула уже не может оторваться

от поверхности. Для декана, ундекана и додекана адсорбция ограниченно подвижная ($-\Delta S_{\text{экс}} > -\Delta S_{\text{лок}}$), молекулы свободно перемещаются по поверхности, но вращательные движения затруднены. Таким образом, короткие парафиновые цепи ($n_C < 8$) отрываются от поверхности BaSO_4 , более длинные молекулы адсорбируются с ограничением подвижности за счет более сильного дисперсионного взаимодействия с поверхностью.

При переходе от *n*-алканов к *n*-алкенам происходит увеличение значений K_T и $-\Delta \bar{U}_1$ (если сравнивать соединения с одинаковыми n_C), $-\Delta S_{\text{экс}} > -\Delta S_{\text{лок}}$ (табл. 1). Адсорбция делокализованная, имеет место случай ограниченно подвижной адсорбции, когда молекула свободно перемещается по поверхности, но вращательное движение затруднено, вероятно, за счет π -комплексобразования π -электронов двойной связи с катионами Ba^{2+} . Для ундецена-1

$$-\Delta S_{\text{вр}} = -\Delta S_{\text{экс}} - (-\Delta S_{\text{лок}}) = 14 \text{ Дж/(моль К)}.$$

В гомологическом ряду *n*-алкенов подвижность адсорбированных молекул уменьшается вследствие усиления дисперсионного взаимодействия с поверхностью.

Ароматические углеводороды. Адсорбция ароматических углеводородов (табл. 2) на поверхности BaSO_4 делокализованная, имеет место ограниченная подвижность молекул за счет π -комплексобразования π -электронов бензольного кольца с катионами Ba^{2+} . В ряду бензол–бутилбензол подвижность адсорбированных молекул уменьшается ($-\Delta \bar{U}_1$ и $-\Delta S_{\text{экс}}$ увеличиваются) за счет увеличения вклада дисперсионного взаимодействия поверхности BaSO_4 с алкильными радикалами алкилбензолов ($-\Delta S_{\text{вр}}$ изменяется от 8 до 18 Дж/(моль К)). Изомеры тетраметилбензола (ТеМБ) имеют наибольшие $-\Delta \bar{U}_1$, но $-\Delta S_{\text{экс}}$ для них меньше, чем $-\Delta S_{\text{экс}}$ для изомеров триметилбензола (ТМБ), т.е. молекулы ТеМБ образуют более прочные связи с поверхностью, чем молекулы ТМБ, но вращение молекул ТМБ более затруднено, чем движение молекул ТеМБ вследствие большей несимметричности последних.

Галогенпроизводные бензола и хлортолуолы. Адсорбция галогенсодержащих ароматических соединений (табл. 2) делокализованная, имеет место ограниченная подвижность молекул на поверхности, а именно вращательное движение молекул затруднено. Так, значение $-\Delta S_{\text{вр}}$ для $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ составляет 22 Дж/(моль К). С ростом радиуса аниона (от фтора к иоду) энтропия $-\Delta S_{\text{экс}}$ увеличивается, т.е. подвижность молекул падает за счет увеличения вклада дисперсионного взаимодействия (увеличение поляризуемости α). Хлортолуолы, особенно *p*-Cl-толуол, имеют большую под-

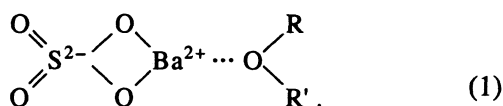
Таблица 1. Термодинамические характеристики адсорбции (K_T , $\text{см}^3/\text{м}^2$; $\Delta \bar{U}_1$, кДж/моль; ΔS , Дж/(моль К)) *n*-углеводородов и непредельных углеводородов на BaSO_4

Адсорбат	$K_T(150^\circ\text{C})$	$-\Delta \bar{U}_1$	$-\Delta S_{\text{экс}}$	$-\Delta S_{\text{лок}}$	$-\Delta S_{\text{лок}}$
<i>n</i> -Гексан	0.05	28.0	47	52	119
<i>n</i> -Гептан	0.09	31.7	50	52.5	121
<i>n</i> -Октан	0.17	35.0	53	53	123
<i>n</i> -Нонан	0.33	38.5	58	54	125
<i>n</i> -Декан	0.67	42.0	61	54	127
<i>n</i> -Ундекан	1.37	45.5	60	54	129
<i>n</i> -Додекан	2.76	49.0	63	55	130
Гексен-1	0.10	33.7	54	52	118
Гептен-1	0.21	37.3	55	53	121
Октен-1	0.39	40.9	56	53	123
Нонен-1	0.79	44.5	64	53	125
Ундецен-1	3.22	51.7	68	54	128

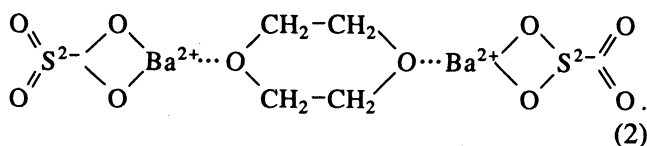
Примечание. Для *n*-алканов пересчет по формуле $-\Delta \bar{U}_1 = 7.0 + 3.5n$, для *n*-алкенов – по формуле $-\Delta \bar{U}_1 = 12.1 + 3.6n$ [3].

вижность на поверхности BaSO_4 , чем хлорбензол. Наличие CH_3 -группы в молекуле Cl -толуола приводит к перераспределению электронной плотности кольца, в результате чего образующийся π -комплекс в случае Cl -толуола более прочен (величина $-\Delta\bar{U}_1$ для Cl -толуолов больше), чем в случае Cl -бензола, но вращательное движение молекул Cl -бензола на поверхности BaSO_4 более затруднено (для Cl -бензола $-\Delta S_{\text{вр}} = 19$ Дж/(моль К), а для n - Cl -толуола $-\Delta S_{\text{вр}} = 12$ Дж/(моль К)).

Кислородсодержащие соединения. Адсорбция простых эфиров на поверхности BaSO_4 (табл. 3), как непредельных и ароматических углеводородов, делокализованная, вращательное движение затруднено за счет взаимодействия свободных электронных пар атомов кислорода с катионами Ba^{2+} и взаимодействия диполей эфира с электростатическим полем BaSO_4 (ориентационное взаимодействие). Для простых эфиров значение $-\Delta S_{\text{вр}}$ растет в ряду от 4 до 11 Дж/(моль К), т.е. торможение молекул небольшое и они довольно свободно вращаются на поверхности с образованием комплекса по схеме

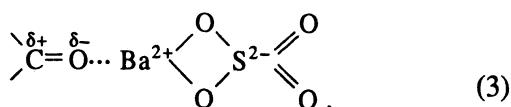


Отличается в этом отношении диоксан, для которого $-\Delta S_{\text{вр}} = 26$ Дж/(моль К) ($-\Delta\bar{U}_1 = 65.7$ кДж/моль). Можно предположить, что диоксан образует комплекс с переносом заряда по схеме



В таком комплексе диоксан, имеющий небольшой дипольный момент ($\mu = 0.45\text{D}$), ориентирован под определенным углом к поверхности и имеет маленькую подвижность.

Эфиры уксусной кислоты адсорбируются на поверхности BaSO_4 с большой энергией. Вклад энергии специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции для них составляет 43 кДж/моль [3 - 5]. Их вращение в адсорбированном состоянии более заторможено по сравнению с простыми эфирами ($-\Delta S_{\text{вр}}$ для амилацетата составляет 20 Дж/(моль К)). Очевидно, имеет место комплексобразование по схеме



а также ориентационное взаимодействие диполей молекулы ($\mu = 1.7\text{D}$) с электростатическим полем BaSO_4 . По данным инфракрасной спектроскопии

Таблица 2. Термодинамические характеристики адсорбции ароматических углеводородов на поверхности BaSO_4 (размерность см. табл. 1)

Адсорбат	$K_T(150^\circ\text{C})$	$-\Delta\bar{U}_1$	$-\Delta S_{\text{экср}}$	$-\Delta S_{\text{пост}}$	$-\Delta S_{\text{лок}}$
Бензол	0.3	39.8	60	52	115
Толуол	0.9	44.9	63	52	118
Этилбензол	1.7	48.6	66	53	121
Пропилбензол	3.0	51.6	68	53	123
Бутилбензол	5.4	55.1	72	54	125
1,4-ДМБ	2.3	50.3	67	53	121
1,3-ДМБ	2.6	51.1	68	53	121
1,2-ДМБ	2.9	52.0	70	53	121
1,2,4-ТМБ	6.8	55.8	71	53	123
1,2,3-ТМБ	8.8	56.1	70	53	123
1,3,5-ТМБ	7.2	57.2	74	53	123
1,2,4,5-ТеМБ	50.1	61.2	67	54	125
1,2,3,4-ТеМБ	81.3	62.8	67	54	125
F-Бензол	0.7	45.3	65	52	118
Cl-Бензол	1.2	49.9	72	53	121
Br-Бензол	2.0	52.4	74	54	125
I-Бензол	3.9	56.6	78	56	129
n-Cl-Толуол	3.4	51.1	66	54	123
m-Cl-Толуол	3.2	52.4	70	53	123
o-Cl-Толуол	2.6	50.7	68	53	123

Обозначения: ДМБ – диметилбензол, ТМБ – триметилбензол, ТеМБ – тетраметилбензол.

(ИКС) [9] при адсорбции $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ на BaSO_4 имеет место в основном лигандное взаимодействие с льюисовскими кислотными центрами Ba^{2+} по схеме (3), причем как с выдвинутыми на поверхности ионами Ba^{2+} , так и с ионами Ba^{2+} , экранированными анионами SO_4^{2-} . Авторы [9] не исключают также возможности диссоциативной адсорбции.

Для кетонов наблюдается еще большее возрастание параметров K_T , $-\Delta\bar{U}_1$ и $-\Delta S_{\text{экср}}$. Сильное удерживание кетонов обусловлено большим вкладом ориентационного взаимодействия ($\mu = 2.7\text{D}$) с образованием донорно-акцепторных комплексов по схеме (3). Значение $-\Delta S_{\text{экср}}$ увеличивается настолько, что приближается уже к величине $-\Delta S_{\text{лок}}$, т.е. адсорбция ближе к локализованной; $-\Delta S_{\text{лок}}^{\text{мбк}} = 22$ Дж/(моль К), т.е. молекула колеблется свободно.

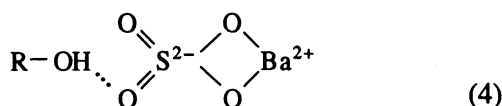
Спирты адсорбируются с высокими теплотами и большими $-\Delta S_{\text{экср}}$, приближающимися к $-\Delta S_{\text{лок}}$, причем $-\Delta S_{\text{экср}} < -\Delta S_{\text{лок}}$, т.е. адсорбция локализованная, но возбужденная. Здесь имеет место не

Таблица 3. Термодинамические характеристики адсорбции кислород- и азотсодержащих органических веществ на поверхности BaSO₄

Адсорбат	μ, D	K_T	$-\Delta\bar{U}_1$	$-\Delta S_{\text{экс}}$	$-\Delta S_{\text{пост}}$	$-\Delta S_{\text{лок}}$
Диэтиловый эфир	1.1	(4.2)	47.0	55	51	115
Дипропиловый эфир	1.1	(10.0)	51.8	59	53	121
Дибутиловый эфир	1.1	(42.2)	59.4	65	54	125
Диоксан	0.45	2.3	65.7	78	52	117
Этилацетат	1.7	5.9	62.0	63	52	117
Пропилацетат	1.7	10.3	67.3	69	53	120
Бутилацетат	1.7	18.6	70.4	70	53	122
Амилацетат	1.7	32.3	75.0	74	54	124
Ацетон	2.7	3.8	67.6	78	50	111
Метилэтилкетон	2.7	6.1	73.8	86	51	114
Метилпропилкетон	2.7	10.7	79.2	92	52	118
Метилбутилкетон	2.7	18.9	84.6	98	53	120
Метанол	1.7	2.5	70.9	88	48	100
Этанол	1.7	4.8	75.4	92	49	106
Пропанол	1.7	7.9	79.6	95	50	111
Бутанол	1.7	14.1	84.4	100	51	115
Амиловый спирт	1.7	23.7	88.2	103	52	118
Пиридин	2.1	2.6	75.2	96	52	115
2-МП	1.7	1.4	75.0	100	52	118
2,6-ДМП	1.6	0.6	74.7	107	53	121
2,5-ДМП	2.2	3.4	84.8	112	53	121
2,3-ДМП	2.2	3.6	88.2	118	53	121
2,4-ДМП	2.3	4.3	92.6	125	53	121
3-МП	2.3	6.9	83.1	103	52	118
4-МП	2.6	7.2	83.8	104	52	118
3,5-ДМП	2.6	19.4	85.9	100	53	121
3,4-ДМП	2.6	23.4	89.1	89	53	121

Примечание. Значения K_T приведены для 240°C, в скобках – для 150°C; МП – метилпиридин, ДМП – диметилпиридин.

только ориентационное диполь-ионное взаимодействие с катионами Ba²⁺ через кислород по схеме (1), но и образование водородных связей по схеме

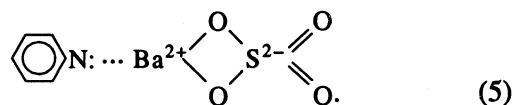


Несмотря на то, что теплоты адсорбции значительные (в основном за счет указанных типов взаимодействия), сами молекулы небольшие, что обеспечивает, вероятно, достаточно свободное их колебание (для метанола $-\Delta S_{\text{кол}} = 12$ Дж/(моль К)).

По данным ИКС [10] молекулы воды и аммиака взаимодействуют со слабыми кислотными центрами Льюиса Ba²⁺ и образуют также водородные связи с SO₄²⁻-анионами. Очевидно, взаимодействие спиртов на поверхности BaSO₄ аналогично взаимодействию H₂O и NH₃, т.е. ИКС подтверждают взаимодействие спиртов по схемам (1) и (4).

На неспецифическом гидрофобном адсорбенте ГТС $-\Delta S_{\text{экс}}$ для метанола, этанола, пропанола, бутанола и амилового спирта составляют соответственно: 37, 49, 58, 60, 63 Дж/(моль К) (расчет проведен по значениям $K_{A, Г}^{150^\circ C}$ и $-\Delta\bar{U}_1$ [6, 11]). Эти величины намного ниже, чем для ионного адсорбента BaSO₄ (табл. 3). Молекулы спиртов адсорбируются на ГТС неспецифически за счет дисперсионных и индукционных сил, для них наблюдается делокализованная адсорбция. Для BaSO₄, как было показано, адсорбция спиртов ближе к локализованной.

Азотсодержащие органические соединения. При адсорбции азотсодержащих органических оснований на BaSO₄ (табл. 3) за счет неподеленной пары электронов у атома азота образуется комплекс по схеме



Исследование адсорбции пиридина на BaSO₄ методом ИКС [10] показало, что пиридин взаимодействует с ионами Ba²⁺ по схеме (5) с образованием прочносвязанных форм. Положение полос для прочносвязанных форм связано с существованием выдвинутых на поверхности адсорбционных центров Ba²⁺ (эти молекулы не десорбируются откачкой при 298 К). Образование слабосвязанных форм происходит при взаимодействии молекул пиридина с катионами Ba²⁺, экранированными SO₄²⁻-анионами (эти молекулы десорбируются откачкой при 298 К). Кроме того, в данном случае велико ориентационное взаимодействие из-за большого дипольного момента производных пиридина. Молекула 2,3-ДМП адсорбируется локализовано ($-\Delta S_{\text{экс}} \approx -\Delta S_{\text{лок}}$). Эта молекула в адсорбированном состоянии не может оторваться от адсорбционного центра. Молекула 2,4-ДМП адсорбируется с большей (по сравнению с 2,3-ДМП) энергией и энтропией адсорбции, причем для нее $-\Delta S_{\text{экс}} > -\Delta S_{\text{лок}}$, т.е. молекула не может оторваться от адсорбционного центра и ее вращение заторможено по сравнению с газовой фазой. У пиридина и остальных производных пиридина $-\Delta S_{\text{экс}} < -\Delta S_{\text{лок}}$, т.е. молекулы могут колебаться относительно адсорбционного центра Ba²⁺, отрываясь от него. Значение $-\Delta S_{\text{кол}}$ наибольшее у пиридина и 3,5-ДМП (симметричная

молекула); $-\Delta S_{\text{экс}}$ пиридина для ГТС значительно меньше, чем для BaSO_4 (62 и 96 Дж/(моль К) соответственно). Это также указывает на большую локализацию молекул пиридина на BaSO_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belyakova L.D., Kiselev A.V., Strokina L.M. // Chromatographia. 1985. V. 20. P. 519.
2. Belyakova L.D., Strokina L.M. // J. Chromatogr. 1986. V. 365. P. 31.
3. Строкина Л.М. Ионные адсорбенты на основе сульфата бария в газовой хроматографии органических соединений. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1988.
4. Белякова Л.Д., Ларионов О.Г., Строкина Л.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 1491.
5. Белякова Л.Д., Ларионов О.Г., Строкина Л.М. // Там же. 1988. С. 2454.
6. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967.
7. де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
8. Кембол Ч. Энтропия адсорбции. Катализ. Вопросы теории и методы исследования / Под ред. А.А. Баландина, А.М. Рубинштейна. М.: Изд-во иностр. лит., 1955.
9. Neagle W., Rochester C.H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1989. V. 85. P. 719, 429.
10. Neagle W., Rochester C.H. // Ibid. 1988. V. 84. P. 3615, 3625.
11. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 661.183

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА МОДЕЛЬНЫХ АДсорбЕНТОВ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1993 г. Г. К. Ивахнюк, О. Э. Бабкин, Н. Ф. Федоров

Санкт-Петербургский технологический институт

Предложены химико-технологические основы направленного синтеза сорбентов для хроматографии на основе ультрадисперсных порошков. Установлено, что упаковка и фиксация ультрадисперсных частиц в виде гранул или изделий позволяет получить однороднопористые сорбенты с узким распределением мезо- и макропор. Показано, что дальнейшая термохимическая обработка синтезированных пористых материалов позволяет как модифицировать химические свойства поверхности, так и развивать микропористость. Приведены результаты использования разработанных материалов в хроматографическом разделении.

Достижения современной высокоэффективной хроматографии в последние 15 лет в значительной степени связаны с созданием новых сорбентов и носителей хроматографических фаз. При определенных химических свойствах поверхности адсорбента оптимальный выбор его пористой структуры (величины удельной поверхности, размеров, формы и объема пор, распределения объема пор по их размерам) зависит от характера разделяемой смеси и условий хроматографического опыта. Геометрическая структура адсорбентов определяет величину удерживаемых объ-

емов и степень размывания хроматографических пиков.

Диффузионные процессы и степень достижения молекулами разных областей объема зерна адсорбента в газо-адсорбционной хроматографии определяется глубиной пористого слоя и диаметром его пор. При прочих равных условиях (величина частиц, скорость газа-носителя, температура, природа разделяемых веществ) поверхностно-пористые адсорбенты, как правило, более эффективны, чем объемно-пористые [1], особенно в экспресс-анализах. Химические свойства поверхности адсорбента существенно влияют на эффективность хроматографического разделения [2].

В качестве адсорбентов в жидкостно-адсорбционной хроматографии в основном используются различные препараты оксида алюминия и силикагели (как в их обычном состоянии, т.е. с гидрофильной поверхностью, так и с частично гидрофилизированной поверхностью или модифицированной путем прививки различных химических реагентов) [3].

Технология синтеза сорбентов и хроматографических носителей на основе ультрадисперсных порошков (УДП) позволяет широко варьировать не только параметры пористой структуры и химические свойства поверхности, но и создавать поверхностно-пористые сорбционно-активные материалы [4].

Рассматривая частицы УДП как глобулы и изыскивая методы их упаковки и фиксирования в виде гранул или изделий, можно реализовывать процессы направленного регулирования параметров пористой структуры синтезируемых пористых тел.

На рис. 1 приведена схема получения адсорбентов с узким распределением пор по эквива-

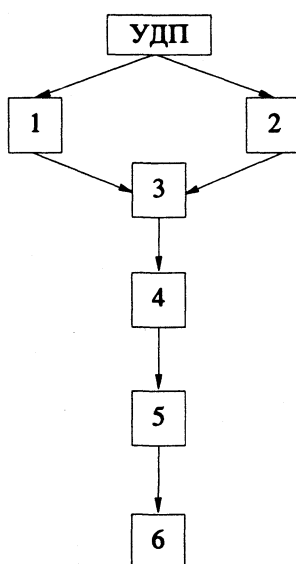


Рис. 1. Схема получения адсорбентов на основе УДП: 1 и 2 – формование со связующим и без него, 3 – термообработка, 4 – мезо- и макропористые сорбенты, 5 – термохимическая обработка, 6 – развитие сорбирующей пористости или химическое модифицирование поверхности.

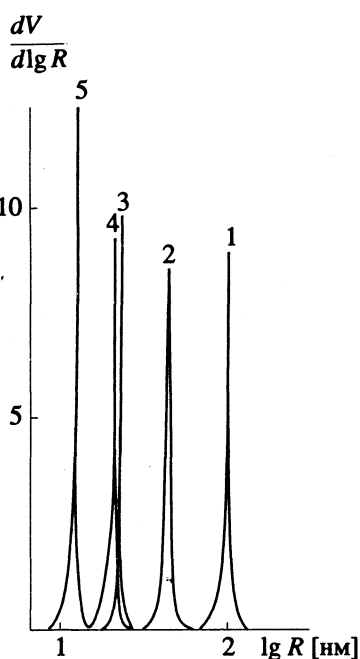


Рис. 2. Дифференциальные порограммы синтезированных образцов.

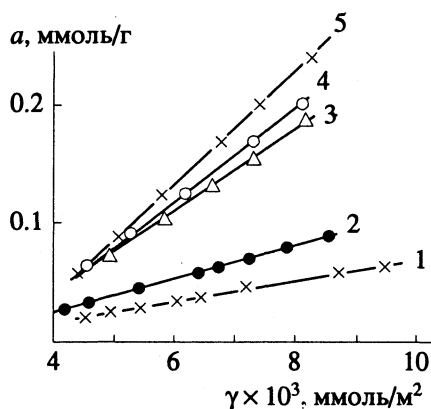


Рис. 3. Зависимости величины адсорбции паров бензола на углеродных сорбентах от величины адсорбции на единицу поверхности непористой графитированной сажи при различных относительных давлениях.

лентным радиусам, включающая два направления: 1) с использованием связующего, где пористость определяется межчастичной порозностью и количеством введенного связующего; 2) спекание УДП, предварительно сформованных в консолидированные заготовки.

Основой технологии синтеза своеобразных композиционных сорбционно-активных материалов является ранее предложенный нами принцип, заключающийся в необходимости разделения

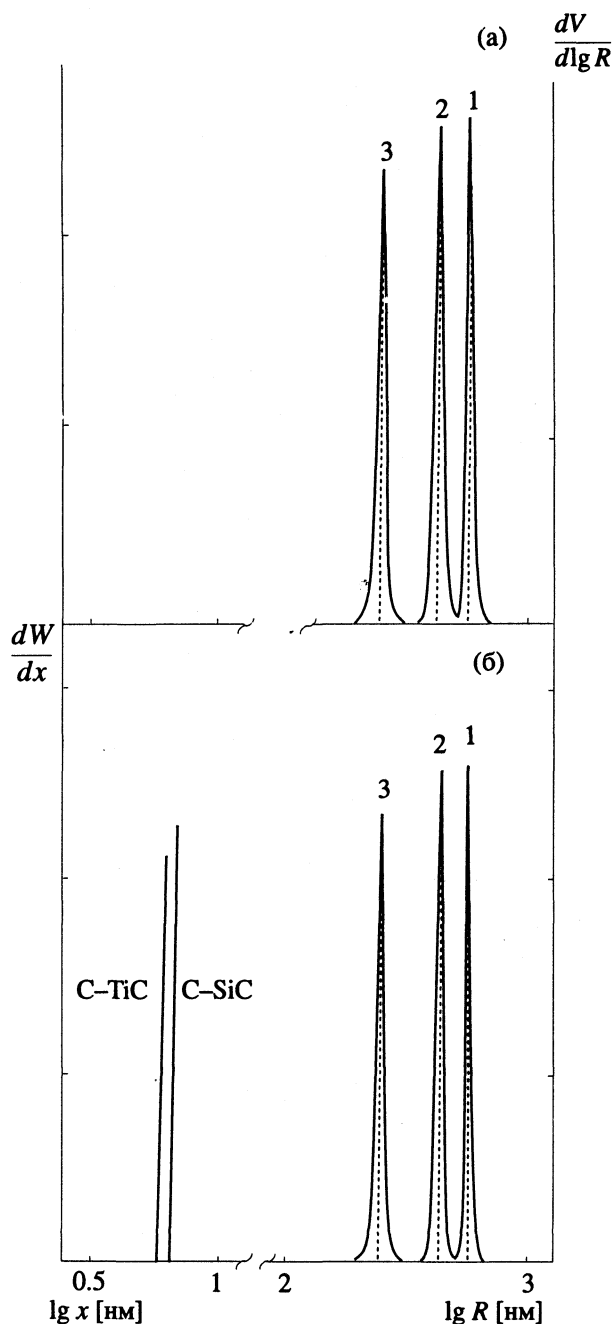


Рис. 4. Распределение объемов пор по размерам исходных (а) и хлорированных (б) образцов; номера образцов см. табл. 3.

процессов формирования сорбирующей и транспортной пористости [5].

В табл. 1 приведены параметры пористой структуры сорбентов на основе ряда марок (технического углерода). Увеличение удельной поверхности исходных частиц технического углерода сопровождается возрастанием удельной поверхности гранулированных образцов от 10.0 до 86.3 м²/г при изменении эквивалентного радиуса пор от 100.0 до 12.5 нм.

Таблица 1. Параметры пористой структуры углеродных сорбентов на основе технического углерода (ТУ)

Образец	ТУ	V_{Σ}	W_s	R	$V_{\text{пор}}$	α	S_{Ar}	$S_{\text{адс}}$	S_{Hg}
1	ТГ-10	0.46	0.03	100	0.46	97.6	10	12	10
2	ПМГ-33	0.54	0.52	43	0.54	94.8	25.4	26	23.9
3	ПМ-75	0.53	0.72	22	0.74	88	62.2	65	55
4	ПМ-80-Э	0.55	0.78	19.5	0.78	86	70.7	70	70
5	ДГ-100	0.46	0.53	12.5	0.54	81	86.3	80	60.6

Обозначения: V_{Σ} – объем суммарной пористости, $\text{см}^3/\text{см}^3$; W_s – предельный объем сорбционного пространства по парам бензола, $\text{см}^3/\text{г}$; R – эквивалентный радиус пор, нм; $V_{\text{пор}}$ – порометрический объем пор, определенный методом вдавливания ртути, $\text{см}^3/\text{г}$; α – прочность на истирание, %; S_{Ar} , $S_{\text{адс}}$ и S_{Hg} – соответственно удельные поверхности, определенные методом тепловой десорбции Ar, по тангенсу угла наклона зависимости $\alpha = f(\gamma)$ и методом вдавливания ртути, $\text{м}^2/\text{г}$.

Таблица 2. Сравнительные характеристики углеродных сорбентов на основе технического углерода

Образец	$-\Delta H_i$, Дж/г	$a_m \times 10^3$, ммоль/г	a_s , ммоль/г	S_{N_2} , $\text{м}^2/\text{г}$	W_s , $\text{см}^3/\text{г}$	$E_{\text{св}}(\text{O}_{1s})$, эВ
Исходный	3.5	0.4	0.240	47	0.43	532.0
Гидроксильрованный	15.0	8.0	0.717	50	0.43	531.2

Таблица 3. Параметры пористой структуры (V_i и W_i – в $\text{см}^3/\text{см}^3$) адсорбентов на основе УДП карбидов кремния и титана, термообработанных (I) и подвергнутых высокотемпературному хлорированию (II)

$\frac{V_i}{W_i}$	Гранулы	$V_{\text{пор}}$	W_s	V_{Σ}	R , нм	V_{Σ}	W_s	$V_{\text{пор}}$	W_0	x_0 , нм	δ , нм	ρ , $\text{г}/\text{см}^3$
I						II						
1	SiC	0.55	0.53	0.55	50	0.78	0.78	0.56	0.22	0.56	0.05	0.48
2	TiC	0.50	0.49	0.50	38	0.76	0.76	0.50	0.26	0.54	0.04	0.52
3	TiC	0.30	0.29	0.30	22	0.65	0.65	0.30	0.35	0.54	0.04	0.9

Особый интерес представляет сопоставление величин $V_{\text{пор}}$ и V_{Σ} , свидетельствующее об отсутствии объемов пор с эквивалентными радиусами менее 3.0 нм. Высокую геометрическую однородность иллюстрируют дифференциальные порограммы (рис. 2). Снятие изотерм адсорбции паров бензола также констатировало отсутствие микропор. Значения удельной поверхности $S_{\text{адс}}$, рассчитанные по тангенсу угла наклона зависимостей $a = f(j)$ (рис. 3), совпадают с величинами удель-

ной поверхности, определенными методом тепловой десорбции аргона, S_{Ar} (табл. 1).

Прививка к поверхности однороднопористых сорбентов соединений с определенными химическими свойствами необходима для иммобилизации ферментов при их хроматографическом выделении, а это возможно при определенных термохимических воздействиях на углеродный носитель.

В табл. 2 приведены некоторые характеристики исходного и гидроксильрованного мезопористого углеродного сорбента на основе технического углерода, из которых видно, что при неизменности параметров пористой структуры образцов (удельная поверхность S_{N_2} , предельный объем сорбционного пространства по парам бензола W_s) при модифицировании изменяется количество первичных центров адсорбции паров воды a_m , в частности гидроксильных групп (энергия связи O_{1s} уменьшается у гидроксильрованного образца до 531.2 эВ), значения теплоты погружения в воду ($-\Delta H_i$) и предельной сорбции паров воды (a_s).

Размещенные на поверхности углеродных сорбентов гидроксильные группы разумно в дальнейшем использовать для прививки других функциональных групп, например, аминогрупп, которые в свою очередь служат центрами иммобилизации биологически активных соединений в препаративной биохимии.

Приведенная на рис. 1 технологическая схема получения сорбентов на основе УДП предполагает, что первичная транспортная пористость создается на стадии формирования с последующей термообработкой, развивается мезо- или макропористость с узким распределением пор по эквивалентным радиусам, где объем пор и их радиус определяются диаметром исходных ультрадисперсных частиц, давлением формования, количеством связующего, температурой спекания (табл. 3, рис. 4).

Синтезированные образцы обладают развитой пористостью $0.50 \text{ см}^3/\text{см}^3$, отсутствием микропор и узким распределением пор по эквивалентным радиусам.

Дальнейшая термохимическая обработка, в частности хлорирование, позволяет развить микропористость. Как видно из табл. 3, в результате высокотемпературного хлорирования (или парогазового активирования углеродных сорбентов) развивается объем адсорбирующих микро- и супермикропор при сохранении транспортной пористости. Приведенные параметры уравнения Дубинина–Стекли (W_0 , x_0 и δ) указывают на узкое распределение объема микропор по характеристическим размерам.

Таким образом, из УДП сорбционно-неактивных веществ – карбидов металлов или металлоидов – могут быть синтезированы адсорбенты с бипористой структурой. Высокотемпературное

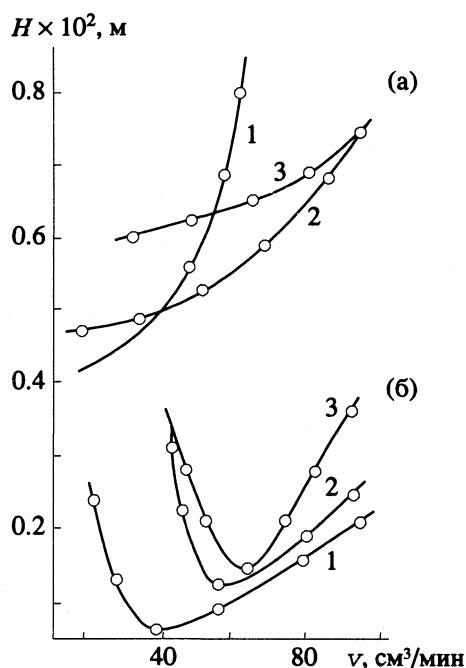


Рис. 5. Влияние расхода газа-носителя (1 - N_2 , 2 - CH_4 , 3 - CO_2) на величину ВЭТТ колонки. Колонка $0.5 \text{ м} \times 5 \text{ мм}$, диаметр частиц 0.32 мм . Колонки заполнены: а - активным углем C-SiC ; б - поверхностно-пористым адсорбентом на основе SiC с толщиной поверхностного углеродного слоя 1000 нм .

хлорирование карбидов или карбонитридов позволяет вследствие послойного протекания реакции создать пористый сорбционно-активный слой углерода [6]. На рис. 5 приведено влияние расхода газа-носителя на эффективность хроматографической колонки. Применение поверхностно-пористых адсорбентов на основе неорганических соединений углерода позволяет значительно уменьшить время хроматографического анализа

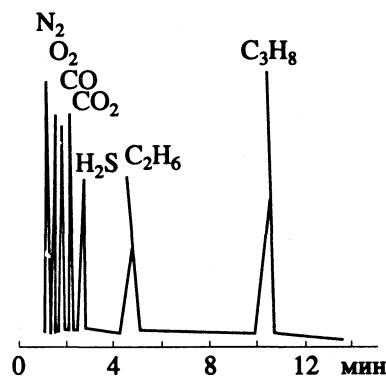


Рис. 6. Разделение газовой смеси на бипористом адсорбенте на основе TiC при 20°C , колонка 1 м , диаметр 3 мм (диаметр частиц $0.10 - 0.25 \text{ мм}$).

без ухудшения разделительной способности в одних и тех же условиях. На рис. 6 приведены результаты использования разработанных адсорбентов для разделения газовой смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жданов С.П., Киселев А.В., Яшин Я.И. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. С. 1432.
2. Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979. 288 с.
3. Тертых В.А., Янишпольский В.В. // Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наук. думка, 1980. № 8. С. 3 - 27.
4. Федоров Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Бабкин О.Э. // Журн. прикл. химии. 1990. № 4. С. 787.
5. Федоров Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Бабкин О.Э. // Тез. докл. Седьмой конференции по теоретическим вопросам адсорбции. М., февраль 1991. М.: Наука, 1991. С. 19 - 25.
6. Ивахнюк Г.К., Бабкин О.Э., Иванова Г.А. и др. // Журн. прикл. химии. 1987. № 3. С. 617.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА
ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 661.183

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ
НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

© 1993 г. О. Э. Бабкин, Г. К. Ивахнюк, Н. Ф. Федоров

Санкт-Петербургский технологический институт

Рассмотрена методика направленного регулирования химических свойств поверхности углеродных сорбентов на основе технического углерода с узким распределением пор по эквивалентным радиусам. Изучено их влияние на энергетические характеристики адсорбции паров воды. Исследована взаимосвязь между количеством привитых гидроксильных групп на поверхности углеродного сорбента и их распределением по его поверхности.

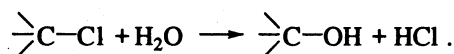
Исключительно важное значение химические свойства поверхности адсорбентов и носителей имеют в газовой и жидкостной хроматографии, для анализа сложных смесей, препаративного выделения чистых веществ и управления технологическими процессами. Химия поверхности играет важную роль и в процессах, протекающих в биологических системах.

Прививка к поверхности крупнопористых сорбентов и носителей соединений с определенными химическими свойствами необходима для иммобилизации ферментов, их хроматографического выделения и очистки, а также для иммобилизации клеток. Для повышения селективности сорбентов необходимо контролировать и направленно изменять химию поверхности адсорбентов. Как было показано ранее [1], при получении углеродных сорбентов с узким распределением пор по эквивалентным радиусам химические свойства поверхности определяются условиями синтеза.

В данной работе приводятся результаты направленного гидроксирования поверхности однородно-мезопористого углеродного сорбента, подвергнутого термообработке в вакууме при 2200°C в течение 4 ч. На рис. 1 приведены дифференциальная и интегральная порограммы исследованного образца (№ 1).

Высокотемпературная обработка поверхности углеродного материала хлором приводит к образованию однородных по составу функциональных групп на поверхности >C-Cl [2], причем с изменением температуры хлорирования должно изменяться и количество устойчивых хлоруглеродных комплексов [3]. Исходя из этого, для хлорирования исследуемого образца были выбраны температуры 200 - 600°C. Дальнейшая обработка хлорированных образцов позволяет присоеди-

нить к поверхности углерода гидроксильные группы по реакции:



Процесс вели при 200°C до прекращения выделения HCl. Полученные образцы исследовали с применением адсорбционных методов (адсорбции паров воды, бензола и азота), микрокалоримет-

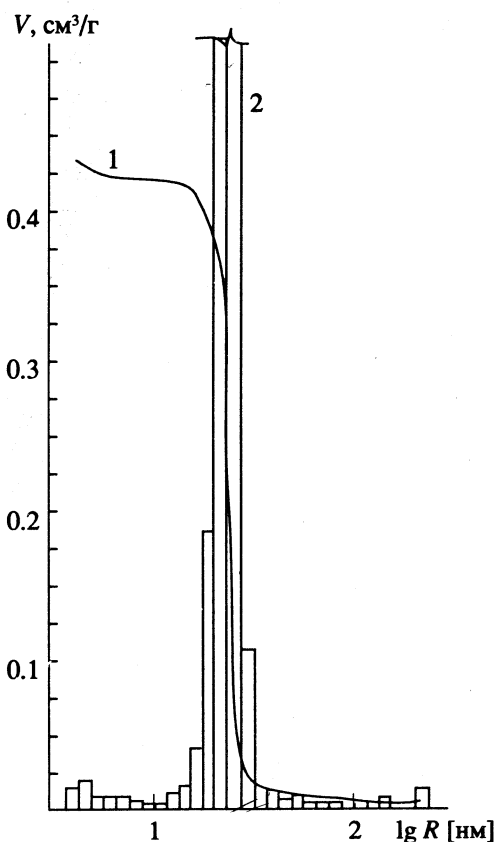


Рис. 1. Распределение объема пор V по эквивалентным радиусам: 1 – интегральное, 2 – дифференциальное.

рии, масс-, ИК- и рентгеноэлектронной (РЭ) спектроскопии.

На рис. 2 приведены кривые газо- и паровыделения с исследуемых образцов в зависимости от температуры, полученные с использованием масс-спектропии. Видно качественное различие между исходным образцом (рис. 2а) и гидроксильрованным (рис. 2б). Это же подтвердил и сравнительный анализ ИК- и РЭ-спектров. У гидроксильрованных образцов наблюдаются полосы с максимумом 1050 и 1120 см^{-1} , которые идентифицируют как валентные колебания связи С–ОН [1]. Значение $E_{\text{св}}(\text{O}_{1s})$ у гидроксильрованных образцов составляет 531.2, а у исходного – 532.0 эВ.

На рис. 3 изображены относительные изотермы адсорбции паров воды в области низких давлений. Экспериментальные точки укладываются на прямую, угол наклона которой определяет число первичных центров адсорбции паров воды (a_m) [4].

Результаты измерений и расчетов приведены в табл. 1. При неизменности параметров пористой структуры (предельного объема сорбционно-го пространства по парам бензола $W_s = 0.43 \text{ см}^3/\text{г}$, суммарного объема пор $V_\Sigma = 0.43 \text{ см}^3/\text{г}$, удельной поверхности $S_{\text{БЭТ}}$) в процессе модифицирования изменяются химические свойства поверхности, в частности число первичных центров адсорбции паров воды (a_m). При температуре хлорирования $t_{\text{хл}} = 450^\circ\text{C}$ образуется наибольшее число первичных центров адсорбции паров воды (рис. 4). При сопоставлении отношения значений теплот погружения в воду для гидроксильрованных образцов 3 и 4 $\Delta H_{i4}/\Delta H_{i3} = 1.56$ и отношения числа первичных центров адсорбции паров воды $a_{m4}/a_{m3} = 1.50$ видна пропорциональность между величинами $-\Delta H_i$ и a_m . Это подтверждает подобность химических свойств поверхности сорбентов. В противном случае не было бы пропорциональности между значениями рассматриваемых величин [5].

В процессе насыщения парами воды при образовании на поверхности углеродных сорбентов одинаковых кластеров воды (по количеству молекул воды на одном центре адсорбции) должна наблюдаться пропорциональность между числом первичных центров адсорбции паров воды (a_m) и предельной величиной сорбции паров воды (a_s). Но указанная пропорциональность не наблюдается, например, для образцов 3 и 4: при увеличении a_m в 1.5 раза величина a_s возрастает в 2.5 раза. Это можно объяснить неравномерным распределением первичных центров адсорбции паров воды по поверхности адсорбента (схема (в)), при-

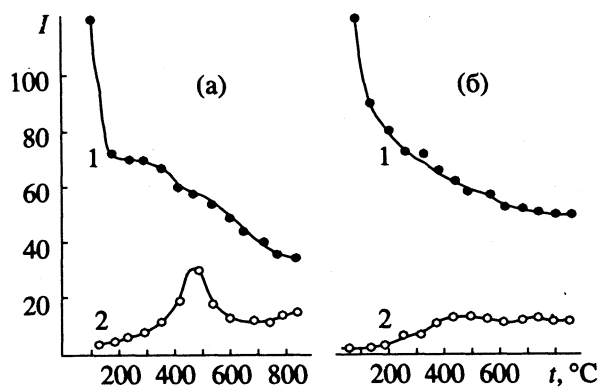
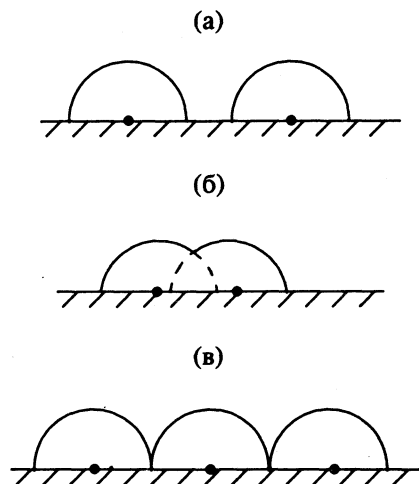


Рис. 2. Количество выделившихся молекул H_2O (1) и CO_2 (2) с исследуемых образцов в зависимости от температуры нагрева t ; а – исходный образец на основе технического углерода (№ 1), б – гидроксильрованный (№ 4).

водящим к частичному слипанию кластеров воды и образованию “островов” воды:



Уменьшение количества гидроксильных групп на поверхности сорбентов (рис. 4) при 200 и 600°C приводит к их меньшему заполнению поверхности носителя и, как следствие, начинает наблю-

Таблица 1. Свойства поверхности образцов

№	$t_{\text{хл}},$ °C	$-\Delta H_i,$ Дж/г	c_1	c_2	$a_m \times 10^3$	a_s	$S_{\text{БЭТ}},$ м²/г
			ммоль/г				
1	—	3.5	фон	фон	0.4	0.240	47
2	200	9.5	0.110	0.014	5.0	0.478	49
3	350	15.0	0.242	0.024	8.0	0.717	50
4	450	23.5	0.652	0.102	12.0	1.793	51
5	500	21.5	0.645	0.100	11.0	1.700	50
6	600	7.5	0.110	0.017	4.0	0.480	50

Обозначения: $t_{\text{хл}}$ – температура хлорирования, c_1 и c_2 – концентрации продуктов деструкции поверхностных соединений сорбента (H_2O и CO_2 соответственно).

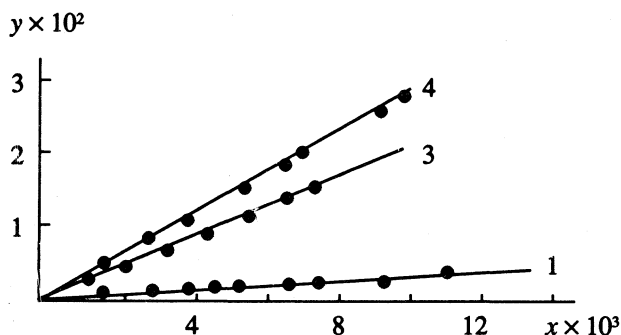


Рис. 3. Зависимости величины адсорбции паров воды на изучаемых углеродных сорбентах (y , моль/г) от величины адсорбции паров воды на термической графитированной саже (x , ммоль/г) при одинаковых относительных давлениях; 1, 3, 4 – номера образцов в табл. 1.

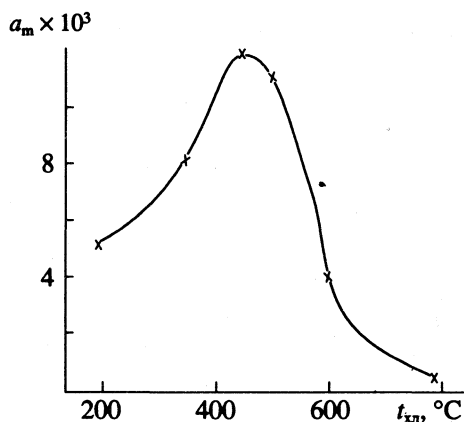
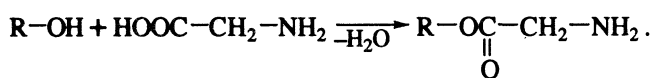


Рис. 4. Зависимость количества первичных центров адсорбции паров воды (a_m , ммоль/г) от температуры хлорирования образца.

даться пропорциональность между величинами a_m , a_s и $-\Delta H_i$ (схема (а)). Такие модельные сорбенты можно эффективно использовать для получения активных и стабильных препаратов иммобилизованных ферментов. Для иммобилизации биологически активных соединений широко применяют аминоорганические группы, привитые на поверхности носителя. Для прививки аминокислот мы использовали глицин:



Привитые к поверхности гидратированного кремнезема аминокислоты образуют прочные водородные связи с участием атомов азота и протонов гидратного покрова [5]. Такие связанные

аминогруппы малочувствительны к адсорбции электронодонорных молекул и вступают только в более сильные взаимодействия с образованием химических связей. В противоположность им, привитые к поверхности гидроксированного углерода аминокислоты не образуют аналогичных водородных связей из-за рассредоточенности по поверхности углерода. Концентрация привитых аминокислот на поверхности углерода может оказаться равной или значительно превышать концентрацию фермента, закрепленного на поверхности сорбента. Действительно, молекула такого фермента, как трипсин, имеющая сферическую форму с диаметром $\sim 40 \text{ \AA}$ [6], может занять поверхность $\sim 1600 \text{ \AA}^2$. Так как на поверхности максимально гидроксированного образца № 4 на каждые $80 \text{ \AA}^2$ приходится один гидроксил, то при условии полного замещения ОН-групп аминокислотами на одну молекулу фермента будет приходится ~ 20 аминокислот. Но ферменты в большинстве случаев представляют собой компактные сферические образования, и количество доступных центров поверхности может быть ограничено. Многоточечное связывание весьма желательно для увеличения стабильности иммобилизованных препаратов [7].

Таким образом, отработана методика варьирования количества функциональных групп на поверхности мезо- и макропористых углеродных сорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Бабкин О.Э. Химические свойства поверхности углеродных сорбентов на основе технического углерода. М., 1984. 7 с. – Деп. в ВИНТИ 18.04.1990, № 2092.
2. Практикум по химии твердых веществ: Уч. пособие / Под ред. С.И. Кольцова, В.Г. Корсакова, В.М. Смирнова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. 224 с.
3. Кольцов С.И., Смирнов Е.П., Алесковский В.Б. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 53. № 8. С. 1657.
4. Ивахнюк Г.К.; Бабкин О.Э., Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М. // III Всесоюз. семинар по адсорбции и жидкостной хроматографии эластомеров. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. С. 25 - 26.
5. Тертых В.А., Чуйко А.А., Хриовский В.А., Неймарк И.Е. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 7. С. 1758.
6. Haynes R., Walsh K.A. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1969. V. 36. No. 2. P. 235.
7. Березин И.В., Антонов В.К., Мартинек К. Иммобилизованные ферменты. Т. 1, 2. М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 39, 74, 124.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА
ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 543.544

ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ, ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА
ОКСИДОВ УГЛЕРОДА И АЗОТА

© 1993 г. В. Г. Березкин, В. Ф. Третьяков, Е. Ю. Сорокина, Ж. Р. Тужилина, А. Ш. Мамедов

*Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва*

Проведено газохроматографическое исследование нового поверхностно-слоистого сорбента (ПСС) на основе молекулярных сит, характеризующегося повышенной емкостью, прочностью, достаточно высокой эффективностью и слабой зависимостью ВЭТТ от скорости газа-носителя в области скоростей 50 - 300 мл/мин. Показана практическая целесообразность использования ПСС на основе молекулярных сит типа NaY для определения оксидов углерода и азота.

Повышенный интерес к экспрессному разделению веществ методом газовой хроматографии в настоящее время акцентируется в области экологических проблем (например, определение вредных примесей оксидов углерода и азота в воздухе).

Ранее нами было показано, что одним из методов сокращения времени анализа (более чем в 10 раз) является применение селективных поверхностно-слоистых сорбентов¹ (ПСС) вместо традиционных объемных [1, 2]. Благодаря особой структуре ПСС упрощаются условия эксперимента: понижается температура анализа, имеет место слабая зависимость эффективности колонки от скорости газа-носителя, требуются меньшие расходы материалов.

Для увеличения емкости ПСС и стабильности в хроматографической колонке был предложен специальный метод их получения (метод патентуется). В качестве адсорбционно-неактивного ядра нами использовались диатомитовые твердые носители, а активным компонентом ПСС являлись микрокристаллические молекулярные сита.

Целью настоящей работы было сравнительное исследование хроматографических характеристик ПСС на основе молекулярных сит, а также их применение для практического использования, например, для определения оксидов углерода и азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПСС (фракции 0.16 - 0.20 мм) были приготовлены на основе хромосорба G-AW, инер-

тона AW и целита-545 с молекулярными ситами типа NaX, NaY, Na-морденит с размером кристаллов 1 - 10 мкм. Содержание активного адсорбента на поверхности ПСС составляло 20 - 50% от массы твердого носителя. Исследования проводились на отечественном приборе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности (ток моста 140 мА), газом-носителем служил гелий или водород. Колонки из нержавеющей стали заполнялись с помощью вакуумного насоса и кондиционировались при 300°C в течение 3 ч. Для оценки качества и свойств ПСС определялись высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ, H , мм), коэффициент емкости колонки (k'), критерий разделения разных пар веществ (K_p).

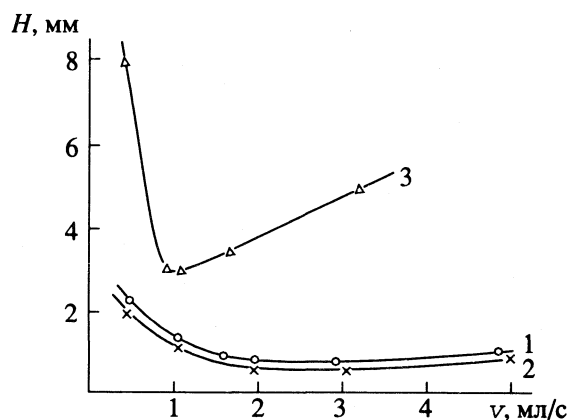


Рис. 1. Зависимости ВЭТТ от скорости газа-носителя для метана на поверхностно-слоистых адсорбентах и объемном адсорбенте: 1 – целит-545 + 20% NaX, 2 – инертон AW + 33% NaX, 3 – Са А объемный. Колонка 1 м × 3 мм, 25°C, газ-носитель – водород (1), гелий (2, 3).

¹ В поверхностно-слоистых сорбентах активный адсорбент расположен только на внешней поверхности зерна сорбента.

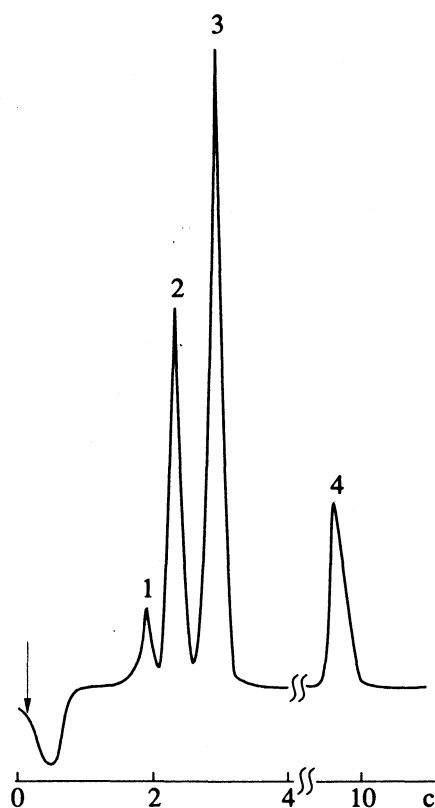


Рис. 2. Хроматограмма смеси постоянных газов на поверхности-слоистом адсорбенте – целит-545 + 20% NaX: 1 – кислород, 2 – азот, 3 – метан, 4 – оксид углерода. Условия как на рис. 1, расход водорода 260 мл/мин.

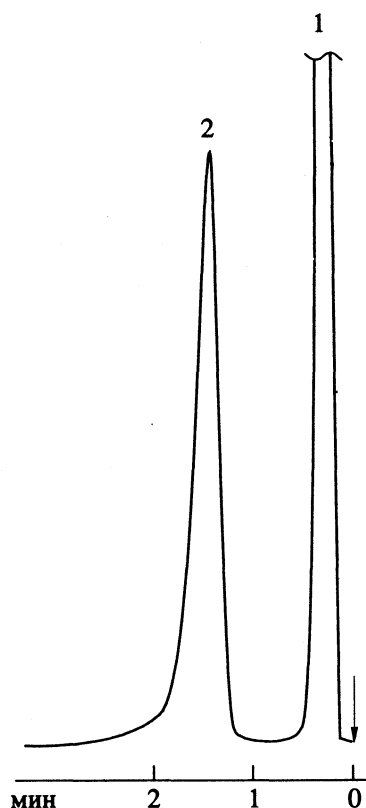


Рис. 3. Хроматограмма смеси оксида и диоксида углерода на поверхности-слоистом сорбенте – инертон AW + 8.5% Na-морденит: 1 – оксид углерода, 2 – диоксид углерода. Колонка 1 м × 3 мм, 150°C, расход гелия 100 мл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хроматографические свойства ПСС зависят от активного сорбента, его количества и типа твердого носителя. Аналитические насадочные колонки с исследуемыми образцами ПСС имели коэффициент емкости по СО в пределах 0.5 - 1.4. Наибольшую емкость и разделительную способность показали инертон AW с 33% NaX, целит-545 с 20% NaX и хромосорб G-AW с 30% NaY. Результаты исследования зависимости эффективности колонок с ПСС от скорости газа-носителя представлены на рис. 1. Для сравнения приведены данные для объемного сорбента. Как видно, эффективность ПСС выше, чем объемного сорбента. При больших скоростях газа-носителя (100 - 300 мл/мин), когда размывание движущейся полосы сорбата определяется кинетикой массообмена только в поверхностном слое, для ПСС наблюдается незначительное изменение эффективности в отличие от традиционного сорбента.

Таким образом, использование ПСС позволяет снизить величину ВЭТТ и одновременно уменьшить обычно наблюдаемую зависимость увеличения H с ростом скорости газа-носителя. Это особенно важно при работе в режиме экс-

пресс-анализа, так как увеличение скорости газа-носителя приводит к небольшой потере в эффективности колонки с ПСС. Данная закономерность объясняется тем, что массообмен в газовой фазе для ПСС зависит от толщины слоя адсорбента и не зависит от диаметра зерна ПСС в отличие от объемного адсорбента.

На высокoeffективных колонках с ПСС разделяли смесь постоянных газов. Экспресс-анализ занимал всего 10 - 13 с, а значение K_p для пары азот/кислород составляло 1.1 - 1.5, азот/метан – 1.4 - 1.6, метан/оксид углерода – 2.8 - 3.6. На рис. 2 показана хроматограмма смеси постоянных газов на ПСС – 20% NaX на целите-545. На колонке с объемным адсорбентом – молекулярные сита 5А для разделения данной смеси газов в изотермическом режиме (60°C) требуется 6 мин.

Хроматограмма смеси оксида углерода и диоксида углерода, представленная на рис. 3, демонстрирует разделительную способность ПСС с природными молекулярными ситами – Na-морденитом. При использовании синтетических молекулярных сит типа NaX на колонке с ПСС не удалось получить симметричного пика кислого газа. Диоксид углерода легко и быстро элюировался из

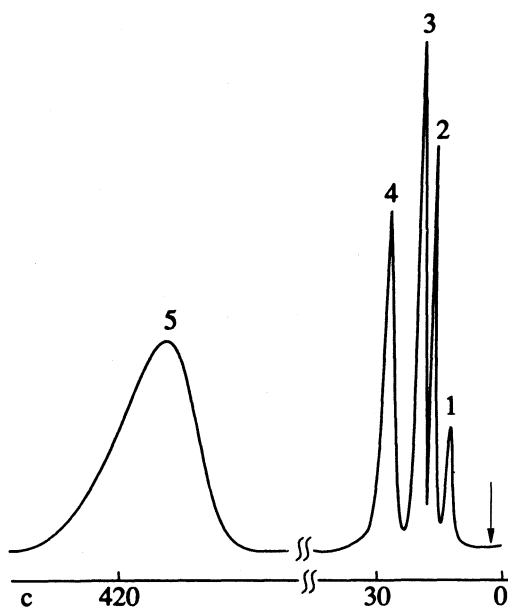


Рис. 4. Хроматограмма смеси постоянных газов и диоксида углерода на поверхности-слойном сорбенте – инертон AW + 30% NaY: 1 – кислород, 2 – азот, 3 – метан, 4 – оксид углерода, 5 – диоксид углерода. Колонка 1.5 м × 3 мм, 25 – 90°C, 8 град/мин, расход гелия 75 мл/мин.

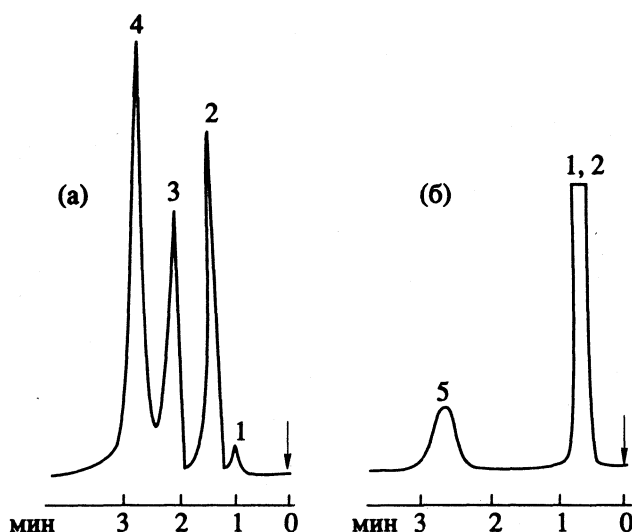


Рис. 5. Хроматограммы смеси газов, содержащих примеси оксида и диоксида азота на поверхности-слойных сорбентах – инертон AW + 25% NaY (а), хромосорб G-AW + 50% NaY (б): 1 – кислород, 2 – азот, 3 – оксид азота, 4 – оксид углерода, 5 – диоксид азота; а – колонка 3 м × 3 мм, 23°C, расход гелия 80 мл/мин; б – колонка 1 м × 3 мм, 45°C, расход гелия 120 мл/мин.

колонки с ПСС на основе NaY. Удовлетворительное разделение смеси постоянных газов, включая диоксид углерода, показано на рис. 4. Обычно для определения диоксида углерода используют объемные полимерные сорбенты (типа поропак, полисорб и др.). Однако они не разделяют кислород, азот, метан и оксид углерода. Поэтому для анализа данной газовой смеси требуются две колонки, что усложняет определение.

В настоящей работе мы расширили область практического применения ПСС для анализа оксидов азота (см. рис. 5). На колонках с ПСС,

содержащим NaX, величина K_p для пары азот/оксид азота была равна 1.67, а для пары оксид азота/оксид углерода – 1.52. Примесь диоксида азота элюировалась симметричным пиком из колонки с ПСС на основе NaY достаточно быстро.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березкин В.Г., Никитина Н.С. // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 925.
2. Березкин В.Г., Никитина Н.С., Маташ М., Крейс С. // Завод. лаб. 1990. Т. 56. № 4. С. 5.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 543.544

МОДЕЛЬ АДсорбЦИОННОГО ЦЕНТРА ДЛЯ ОПИСАНИЯ УДЕРЖИВАНИЯ В ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ ПОДВИЖНЫМИ ФАЗАМИ

© 1993 г. М. Г. Левин*, А. И. Гризодуб*, Н. Н. Асмолова*,
В. Д. Григорьева**, В. П. Георгиевский*

*Государственный научный центр лекарственных средств, Харьков

**Институт органического синтеза, Рига

Предложена модель единого адсорбционного центра, являющаяся обобщением известного уравнения Сочевинского, которая хорошо описывает экспериментальные кривые k' – состав многокомпонентной подвижной фазы и позволяет судить об относительной элюирующей активности компонентов подвижной фазы. Предложено обобщение уравнения Шатца, которое также хорошо выполняется на разных типах сорбентов.

В настоящее время высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) используется примерно в 60 - 70% аналитических методик, причем в 50 - 60% случаях реализуется так называемый обращенно-фазовый вариант ВЭЖХ, где в качестве сорбентов чаще всего применяются силикагели с привитыми группами (алкильными, алкилнитрильными и т.д.), а в качестве элюентов – водно-органические смеси с различными добавками.

Одной из основных проблем аналитического применения промышленных колонок с привитыми сорбентами является стандартизация параметров удерживания, на воспроизводимость которых основное влияние оказывает состояние поверхности сорбента. Как известно [1], после модифицирования поверхности привитыми группами остается до 50% исходных силанольных групп, которые могут оказывать существенное влияние на параметры удерживания, особенно для полярных сорбатов.

Для стандартизации характеристик удерживания в ВЭЖХ Смитом [2] предложены индексы удерживания I_x (аналогичные по форме индексам Ковача в газовой хроматографии [3]), где в качестве сорбатов-маркеров используются фенилалкилкетоны (от ацетофенона – C_8 и выше):

$$I_x = 100N + 100 \frac{R_m(x) - R_m(N)}{R_m(N+1) - R_m(N)} \quad (1)$$

Здесь x относится к интересующему веществу, N и $N+1$ – к фенилалкилкетонам с числом углеродных атомов N и $N+1$ соответственно, $R_m = \lg k'$, k' – коэффициент емкости. При этом выбирают N таким, чтобы выполнялось $R_m(x) > R_m(N)$.

Индексы Смита достаточно хорошо воспроизводятся на различных сорбентах в данной паре растворителей для неполярных сорбатов [1, 2].

Для полярных же соединений могут наблюдаться значительные расхождения, вызванные указанной выше неоднородностью поверхности привитого сорбента, а также другими факторами.

Несмотря на внешнее сходство индексов Смита с индексами Ковача, смысл их существенно другой. В газовой хроматографии (ГХ) состав подвижной фазы (ПФ) как правило постоянен (азот, гелий и т.д.). В ВЭЖХ же изменение состава ПФ является главным способом изменения характеристик удерживания. Поэтому применение индексов Смита (1) предполагает, в отличие от индексов Ковача, их инвариантность относительно состава ПФ. Данное предположение выполняется в ВЭЖХ далеко не всегда, что видно из функциональной зависимости параметров удерживания от состава ПФ.

Наиболее простым, экспериментально подтвержденным и широко применяемым в жидкостной хроматографии соотношением, связывающим характеристики удерживания с составом бинарной ПФ, является уравнение Сочевинского [4]

$$R_m = \lg k' = a_0 + a_1 \lg c_1, \quad (2)$$

где c_1 – концентрация активного компонента ПФ. Как было показано Шатцем [2], прямые, соответствующие уравнению (2), для родственных соединений пересекаются в одной точке $[-b_1, b_0]$, т.е. между коэффициентами a_0 и a_1 разных веществ существует линейная корреляция:

$$a_0 = b_0 + b_1 a_1, \quad (3)$$

где b_0 и b_1 – индивидуальны для каждого сорбента.

Подставляя уравнение (2) в соотношение (1), нетрудно показать, что индекс Смита (1) является инвариантом концентрации только в случае выполнения соотношения Шатца (3). Таким образом, индекс Смита в случае бинарных ПФ представляет концентрационный инвариант уравне-

ния Сочевинского–Шатца. Уравнение Шатца неплохо выполняется для малополярных веществ, но для сильнополярных сорбатов наблюдаются значительные отклонения [5]. Уравнение Сочевинского хорошо выполняется при больших различиях в элюирующих силах компонентов бинарной ПФ, где оно имеет существенные преимущества перед более общими соотношениями Осцика и Снайдера–Яронеца [6], но при уменьшении различий в элюирующих силах понятие “активный компонент” теряет свой смысл, на экспериментальной зависимости R_m от $\lg c$ появляется экстремум, что приводит к значительному сужению интервала выполнения уравнения (2). При этом индекс Смита перестает быть инвариантом концентрации.

Как видно, уравнения Сочевинского (2) и Шатца (3) для бинарных ПФ с одним активным компонентом позволяют провести стандартизацию удерживания в жидкостной хроматографии путем введения индекса Смита (1). Поэтому представляет интерес обобщение простого уравнения Сочевинского (2) на случай любого числа активных компонентов в ПФ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Как уже упоминалось выше, на поверхности привитых силикагелей присутствуют привитые радикалы и активные группы самого силикагеля (силанольные и силоксановые группы). Поэтому для описания хроматографического поведения вещества, сорбирующегося на такой неоднородной поверхности, можно предложить две модели.

1. Модель смешанного сорбента (МСС). Сорбат взаимодействует поочередно с различными типами адсорбционных центров – привитыми радикалами и активными группами самого силикагеля.

2. Модель единого адсорбционного центра (МЕАЦ). Сорбат взаимодействует с единым адсорбционным центром, включающим в себя привитые радикалы и активные группы самого силикагеля.

МСС имеет довольно широкую практическую реализацию в ГХ, и для нее имеется математическое описание [3]:

$$k' = w_1 k'(1) + w_2 k'(2), \quad (4)$$

где k' – коэффициент емкости сорбата на колонке, заполненной смесью сорбентов 1 и 2; $k'(1)$ и $k'(2)$ – коэффициенты емкости сорбата на той же колонке, но заполненной сорбентами 1 и 2 соответственно; w_1 и w_2 – объемные доли сорбентов в смеси. В ГХ предсказательная сила МСС и уравнения (4) достаточно высока, так как все входящие в уравнение (4) величины измеряемы, а состав ПФ постоянен.

Применение МСС в ВЭЖХ наталкивается на принципиальную невозможность эксперимен-

тально найти величины $k'(1)$, $k'(2)$, w_1 и w_2 , так как сорбент является смешанным априори, и составляющие сорбенты в чистом виде недоступны. Кроме того, необходимо учитывать и зависимость величин $k'(1)$ и $k'(2)$ от состава ПФ. Рассмотрим данный вопрос для бинарных водно-органических ПФ и смеси “чисто гидрофобного” (гипотетический силикагель с полностью привитыми алкильными радикалами) и “чисто гидрофильного” (силикагель) сорбентов. В этом случае для первого сорбента активным компонентом будет органический растворитель, а для второго – вода. Записывая для каждого сорбента соответствующие уравнения Сочевинского (2) и подставляя их в уравнение (4), получим

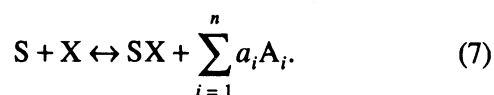
$$k' = d_1 c_1^{a_1} + d_2 c_2^{a_2}, \quad (5)$$

где c_1 – концентрация органического растворителя, c_2 – воды; a_1 , a_2 , d_1 , d_2 – некоторые эмпирические константы.

Очевидным обобщением уравнения (5) на случай любого числа (n) компонентов ПФ будет общее уравнение МСС:

$$k' = \sum_{i=1}^n d_i c_i^{a_i}. \quad (6)$$

Рассмотрим модель единого адсорбционного центра (МЕАЦ). Такой единый адсорбционный центр, состоящий из привитых радикалов и активных групп силикагеля, сольватируется всеми компонентами ПФ. При сорбции на такой центр S хроматографируемого вещества X вытесняется p_1 молекул первого компонента A_1 , p_2 молекул второго A_2 и т.д., т.е.



Константа равновесия этого процесса имеет вид:

$$K = \frac{[SX] [A_1]^{a_1} [A_2]^{a_2} \dots [A_n]^{a_n}}{[X] [S]}. \quad (8)$$

Логарифмируя данное выражение и учитывая, что $k' = [SX]/[X]$, получим

$$R_m = \lg k' = \lg K + \lg [S] - \sum_{i=1}^n a_i \lg [A_i]. \quad (9)$$

Предполагая, что концентрация адсорбционных центров $[S]$ не меняется с изменением состава ПФ (это требование выполняется в области средних концентраций компонентов, когда адсорбционные центры достаточно сольватированы компонентами ПФ, т.е. в той области, где выполняется уравнение Сочевинского, обобщением которого и являются уравнения (9), (10)), объединяя кон-

станты и полагая $[A_i] = c_i$, получим общее выражение МЕАЦ:

$$R_m = \lg k' = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \lg c_i. \quad (10)$$

Можно также показать, что соотношение МЕАЦ (10) следует и из принципа аддитивности свободных энергий Пальма [7].

Отметим, что и МСС (6), и МЕАЦ (10) считают активными все компоненты ПФ, чем выгодно отличаются от простого уравнения Сочевинского (2), различными обобщениями которого на случай любого числа активных компонентов они и являются. Проводя соответствующее дифференцирование, нетрудно показать, что в этом случае они допускают наличие экстремумов удерживания (в частности, и для бинарных ПФ) – результат, невозможный для простого уравнения Сочевинского (2). Уравнения (6) и (10) переходят в соотношение (2) при числе активных компонентов, равном 1.

Коэффициенты a_i уравнения МЕАЦ (10) имеют, согласно схеме (7), простой физический смысл – это количество молекул i -го компонента ПФ, вытесняемого хроматографируемым веществом с поверхности единого адсорбционного центра. Различные величины a_i свидетельствуют об относительной элюирующей активности i -х компонентов ПФ для хроматографируемого вещества на данном сорбенте. В том случае, когда какое-либо значение a_j статистически неотличимо от 0, j -й компонент можно считать неактивным и исключить его из уравнения (10). Уравнение (10) позволяет, таким образом, экспериментально оценить относительную элюирующую активность различных компонентов ПФ на изучаемом сорбенте. Коэффициенты a_i уравнения (6) имеют аналогичный физический смысл, однако статистическая оценка их из экспериментальных данных, как будет показано ниже, связана со значительными трудностями, ограничивающими их использование.

Поскольку уравнения (6) и (10) являются различными обобщениями уравнения Сочевинского (2) (и переходят в него при числе активных компонентов ПФ $n = 1$), то этим уравнениям присущ и главный недостаток уравнения Сочевинского – они не применимы на краях – в чистых растворителях.

Уравнение (10) позволяет легко получить обобщение уравнения Шатца (3) на случай любого числа n компонентов ПФ. Считая, как и в случае прямых (2), что плоскости (10) пересекаются в од-

ной точке с координатами $[-b_1, -b_2, \dots, -b_n, b_0]$, нетрудно показать, что

$$a_0 = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i a_i, \quad (11)$$

где b_0 и b_i индивидуальны для каждого сорбента.

Уравнение (6) не позволяет получить обобщение уравнения Шатца типа (11). Здесь между каждой парой коэффициентов a_i и $\lg d_i$ должно выполняться простое уравнение Шатца (2). Такие корреляции, однако, как будет показано ниже, сильно затруднены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении эксперимента прежде всего ставилась задача оценить применимость (6) и (10) для описания хроматографического поведения сорбата в многокомпонентной ПФ, а также выяснить, какая из моделей лучше описывает эксперимент. Представляет интерес возможность оценки элюирующих свойств компонентов ПФ по коэффициентам a_i уравнения (10), а также выполнение обобщенного уравнения Шатца (11).

Для решения этих задач нами проводились исследования в трехкомпонентных и бинарных ПФ со значительными экстремумами k' , где простое уравнение Сочевинского (2) неприменимо.

Хроматографические исследования проводили на хроматографах Милихром-2 (ПО “Научприбор”, г. Орел) и Waters (США) со спектрофотометрическим детектором. Хроматографические колонки – картриджи 2×120 мм производства МНПП “Элсико” (г. Москва), заполненные сорбентами марок “Силасорб” (ЧСФР), “Сепарон” (ЧСФР–Дания) и “Диасорб” (Россия, фирма Диа-М) типов C_{18} , C_8 , фенил, C_2 , C_{10} -нитрил, цианопропил и цианоэтил, а также непривитой силикагель “Силасорб 600”. Скорость подачи элюента во всех случаях составляла 200 мкл/мин. Мертвые объемы колонок определяли для алкилсиликагелей по удерживанию нитрата калия в системе вода–ацетонитрил (60 : 40), для остальных – по удерживанию бензола в системе гептан–изопропанол (50 : 50). Хроматографирование проводили при комнатной температуре, которая менялась в пределах 19 – 21°C. Исследуемые вещества вводили в хроматограф в виде 0.01%-ных растворов в ПФ. Объем пробы при этом составлял 5 мкл (0.5 мкг вещества). При таких нагрузках зависимости времени удерживания от массы вещества в пробе не наблюдалось.

Для сравнения хроматографические исследования проводились также в тонком слое – на прямофазовых пластинах “Сорбфил” и обращенно-фазовых “Сорбтон C_3 ” (Россия). Подвижные фазы – различные смеси ацетонитрила и воды с добавкой 1%-ного раствора аммиака (30%). Сор-

баты – органические основания, широко применяемые в качестве лекарственных средств. Проявитель – иод или ультрафиолетовый свет (254 нм).

Все модельные сорбаты имели квалификацию не ниже “ч. д. а.”, ацетонитрил – квалификации ОСЧ для ВЭЖХ, сорт 1 (фирма “Криохром”, г. Санкт-Петербург) с пропусканием при 205 нм не ниже 95%. Воду готовили пропусканием деионизованной воды через патрон “Norganic” (“Waters”, США). Требования к диапазону составов ПФ и величине функции устойчивости описаны ранее [5].

Сравнение МСС и МЕАЦ проводили на примере описания хроматографического поведения известного местного анестетика прокаина (третичного амина) в смесях перхлорат лития–ацетонитрил–вода на различных типах сорбентов. Расчеты по МЕАЦ (10) с учетом всех трех компонентов показали, что коэффициент a_i , соответствующий воде, статистически не отличим от 0, т.е. активными компонентами являются только перхлорат лития и ацетонитрил, что и учитывалось далее при сравнительных расчетах по МСС и МЕАЦ (см. табл. 1).

Для описания зависимостей удерживания от состава бинарной ПФ в системах с экстремумами k' были использованы данные по хроматографированию синтетических пептидов [8]. Наличие значительных экстремумов не позволяет здесь применить обычное уравнение Сочевинского (2).

Оценку элюирующих свойств компонентов ПФ по коэффициентам a_i , а также выполнение обобщенного уравнения Шатца (11), проверяли в бинарных ПФ ацетонитрил–вода для соединений, приведенных в табл. 2.

Экспериментальные данные о зависимости величин k' от состава ПФ обрабатывали по уравнению (10) с помощью линейного взвешенного метода наименьших квадратов. В случае уравнения (6) возникали значительные расчетные трудности, поскольку нахождение коэффициентов с помощью метода наименьших квадратов относится к некорректным задачам [9]. Поэтому поиск

коэффициентов проводили методом самосогласованного перебора с использованием в качестве критерия оптимизации остаточного стандартного отклонения, что позволило преодолеть указанные трудности. Поскольку статистическая оценка коэффициентов в некорректных задачах, отличающихся значительной нелинейностью, не совсем ясна [9], то соответствующие стандартные отклонения для коэффициентов уравнения (6) МСС в табл. 1 не приводятся. Соответственно здесь не представлены и стандартные отклонения для параметров уравнения (10).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены сравнительные результаты описания хроматографического поведения прокаина с помощью МСС и МЕАЦ в трехкомпонентной ПФ перхлорат лития–ацетонитрил–вода. Как видно, коэффициенты корреляций для обеих моделей достаточно высоки и гораздо выше критических значений, что свидетельствует о корректности применения уравнений (6) и (10) в ВЭЖХ. При этом описание с помощью МЕАЦ для всех сорбентов существенно лучше, чем с помощью МСС. Наиболее явно преимущества МЕАЦ перед МСС проявляются для сорбентов с привитыми алкильными и цианоалкильными группами, где остаточные стандартные отклонения МЕАЦ в 3 - 4 раза меньше соответствующих величин для МСС, что значимо по критерию Фишера. Для немодифицированного силикагеля (“Силасорб 600”) различие не столь существенно и можно считать, что в этом случае обе модели примерно с одинаковой точностью описывают эксперимент. Учитывая также, что уравнение МЕАЦ имеет меньшее число параметров, чем МСС (МЕАЦ – $n + 1$, МСС – $2n$, где n – число активных компонентов ПФ), можно сделать вывод, что модель единого адсорбционного центра (МЕАЦ) (10) более адекватно отражает реальные процессы, происходящие в ВЭЖХ, чем модель смешанного сорбента (МСС) (6). Поэтому

Таблица 1. Сравнение результатов применения уравнений (6) и (10) для описания зависимости удерживания прокаина от состава ПФ в смесях перхлорат лития ($c_1 = 150$ мМ)–ацетонитрил ($c_2 = 20 - 80$ об. %)–вода (n – число точек)

Сорбент	k'	n	a_1	a_2	a_3	$-a_4$	$S_{\text{ост}}(k')$	$r(k')$	a_0	$-a_1$	$-a_2$	$S_{\text{ост}}(k')$	$r(k')$
Уравнение (6)									Уравнение (10)				
Силасорб 600	0.1 - 30	13	5.65	-0.54	3700	1.90	1.41	0.915	5.08	0.54	2.19	1.04	0.955
Силасорб C_3 -CN	1.5 - 19	9	5.98	-0.43	29200	2.19	4.30	0.709	5.51	0.41	2.35	1.04	0.981
Диасорб фенил	0.9 - 43	10	2.58	-0.60	14600	1.94	4.23	0.946	5.38	0.33	2.33	1.49	0.979
Силасорб C_{18}	0.7 - 24	11	2.00	-0.17	30700	2.38	2.79	0.923	5.27	0.38	2.34	0.78	0.994
Сепарон-SGX C_{18}	0.1 - 31	11	3.45	0.00	580000	3.31	4.39	0.884	5.46	0.40	2.38	0.65	0.998
Среднее							3.42	0.875				1.03	0.981

Таблица 2. Описание хроматографического поведения пептидов при помощи (10) в смесях ацетонитрил(1) – 0.1 М раствор ацетата аммония pH 5.0 ($c_1 = 0.05 - 0.8$ об. доли, N – число опытов)

Пептид	$\lg k'$	N	a_0	$S(a_0)$	$-a_1$	$S(a_1)$	$-a_2$	$S(a_2)$	$S_{\text{ост}}(R_m)$	$r(R_m)$
Zorbax ODS – обращенная фаза										
1	-0.3 - 0.9	6	-2.13	0.56	4.42	0.83	2.29	0.94	0.09	0.977
2	-0.2 - 0.9	9	-2.16	0.25	2.51	0.33	4.06	0.40	0.10	0.969
3	0.5 - 1.3	7	-1.84	0.38	3.93	0.62	4.04	0.55	0.10	0.950
4	0.1 - 1.0	7	-2.92	0.17	4.17	0.23	6.25	0.30	0.03	0.994
5	-0.2 - 1.2	8	-3.03	0.48	4.44	0.63	5.26	0.74	0.17	0.937
6	0.0 - 0.9	7	2.48	0.18	3.96	0.26	4.28	0.27	0.05	0.989
7	-0.4 - 0.3	7	-1.47	0.21	1.31	0.25	3.05	0.38	0.05	0.975
Силасорб 600 – прямая фаза										
1	-0.5 - 0.6	7	7.17	1.35	1.74	0.31	2.75	0.55	0.16	0.913
2	0.0 - 1.0	7	6.38	0.37	1.06	0.09	2.63	0.15	0.04	0.991
3	0.4 - 1.2	7	6.73	1.17	1.32	0.27	2.41	0.48	0.14	0.897
4	0.3 - 1.6	7	8.60	0.90	1.27	0.21	3.54	0.36	0.11	0.976
5	-0.1 - 1.0	7	7.39	0.67	2.21	0.15	3.10	0.26	0.08	0.982
6	0.1 - 0.9	7	5.67	0.68	1.00	0.16	2.27	0.28	0.08	0.960
7	0.1 - 1.6	6	9.90	0.35	0.87	0.07	4.56	0.15	0.03	0.999

Обозначения пептидов: 1 – Lys-Ala-Val-Tyr-Ile-Pro-Phe, 2 – Lys-Tyr-Ser-His-Pro-Glu-OH, 3 – Lys-Pro-Pro-Gly-Phe-Gly-Pro-Phe-Arg, 4 – Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe-Arg, 5 – Asp-Arg-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe, 6 – Arg-Trg-Gly-Lys(Boc)-Pro, 7 – Tyr-Orn-Gly-Phe.

Таблица 3. Сравнение результатов расчетов по уравнениям (2) (верхняя строка) и (10) (нижняя строка) в смесях ацетонитрил-вода на сорбенте "Сепарон-SGX" C_{18}

№	Соединение	N	$-a_0$	$S(a_0)$	$-a_1$	$S(a_1)$	$-a_2$	$S(a_2)$	$S_{\text{ост}}(R_m)$	$r(R_m)$
1	Бензол	9	0.64	0.02	2.65	0.06	–	–	0.02	0.998
			0.07	0.16	2.66	0.26	0.01	0.26	0.02	0.998
2	Нафталин	12	0.06	0.01	3.77	0.03	–	–	0.01	1.000
			0.07	0.03	3.78	0.07	0.01	0.04	0.01	1.000
3	Дифенил	12	0.04	0.01	4.35	0.04	–	–	0.02	1.000
			0.11	0.05	4.49	0.10	0.08	0.05	0.02	1.000
4	Антрацен	10	-0.07	0.01	4.52	0.04	–	–	0.01	1.000
			-0.11	0.05	4.42	0.13	-0.04	0.06	0.01	1.000
5	Камфора	9	0.03	0.01	2.83	0.03	–	–	0.01	1.000
			0.08	0.09	2.91	0.14	0.09	0.14	0.01	0.999
6	Дифенилоксид	12	0.76	0.01	4.44	0.05	–	–	0.02	0.999
			0.22	0.05	4.73	0.10	0.16	0.05	0.02	1.000
7	Бензилбензоат	12	0.13	0.01	4.47	0.05	–	–	0.02	0.999
			0.25	0.05	4.72	0.10	0.14	0.05	0.02	1.000
8	α -Нафтол	9	0.35	0.02	3.19	0.07	–	–	0.02	0.998
			0.81	0.06	3.92	0.10	0.75	0.10	0.01	1.000
9	β -Нафтол	9	0.33	0.03	2.96	0.08	–	–	0.03	0.997
			0.91	0.06	3.87	0.09	0.93	0.09	0.01	1.000
10	Дигитоксин	8	0.90	0.13	5.00	0.36	–	–	0.11	0.985
			3.62	0.33	9.07	0.51	4.62	0.57	0.03	0.998

Таблица 4. Сравнение выполнения уравнения (10) в смесях ацетонитрил(1)–вода(2) на различных сорбентах (ВЭЖХ, число опытов 7)

Сорбент	$-a_0$	$S(a_0)$	$-a_1$	$S(a_1)$	a_2	$S(a_2)$	$S_{\text{ост}}(k')$	$r(k')$
бензол								
Сепарон C_2 -CN	-0.92	0.11	-0.42	0.10	2.80	0.34	0.05	0.991
Силасорб C_3 -CN	-1.29	0.07	-0.66	0.06	3.90	0.19	0.07	0.995
Диасорб 130 C_{10} -CN	0.26	0.16	2.09	0.23	0.55	0.28	0.09	0.999
Силасорб C_2	-0.20	0.39	1.30	0.56	1.41	0.70	0.19	0.990
Силасорб C_8	0.47	0.18	2.64	0.26	0.12	0.32	0.10	0.999
Силасорб C_{18}	0.36	0.09	2.84	0.15	-0.19	0.15	0.07	1.000
Сепарон-SGX C_{18}	0.28	0.32	2.68	0.51	0.37	0.51	0.43	0.994
Диасорб 130 C_{16} T	-0.31	0.28	2.37	0.45	0.35	0.45	0.22	0.998
строфантин								
Сепарон C_2 -CN	-0.08	0.21	0.74	0.20	2.15	0.67	0.09	0.998
Силасорб C_3 -CN	0.35	0.28	1.26	0.27	1.98	0.83	0.25	0.993
Диасорб 130 C_{10} -CN	2.41	0.21	3.84	0.22	-2.58	0.55	0.15	0.999
Силасорб C_2	1.12	0.82	2.57	0.97	0.14	1.88	0.26	0.985
Силасорб C_8	2.08	0.46	4.03	0.55	-1.26	1.06	0.25	0.995
Силасорб C_{18}	2.38	0.29	4.65	0.37	-2.87	0.62	0.26	0.998
Сепарон-SGX C_{18}	3.40	0.58	6.00	0.76	-4.68	1.17	0.28	0.989
Диасорб 130 C_{16} T	2.98	0.36	5.39	0.47	-4.04	0.73	0.10	0.999
К-строфантин-бета								
Сепарон C_2 -CN	-0.07	0.15	0.90	0.14	3.74	0.47	0.05	1.000
Силасорб C_3 -CN	1.28	0.35	2.37	0.34	0.85	1.04	0.41	0.994
Диасорб 130 C_{10} -CN	3.68	0.29	5.32	0.31	-4.40	0.76	0.08	1.000
Силасорб C_2	4.26	0.34	6.24	0.40	-5.94	0.79	0.08	0.999
Силасорб C_8	4.05	0.88	6.51	1.03	-4.07	2.02	0.43	0.990
Силасорб C_{18}	5.09	0.42	7.98	0.52	-7.73	0.91	0.14	1.000
Сепарон-SGX C_{18}	5.61	0.89	8.55	1.18	-8.08	1.81	0.09	0.997
Диасорб 130 C_{16} T	4.72	0.89	7.42	1.17	-7.13	1.80	0.17	0.994

дальнейшие расчеты проводились нами только в рамках МЕАЦ (10).

Таблица 3 наглядно демонстрирует изменение относительной элюирующей активности компонентов ПФ ацетонитрил(1)–вода для различных соединений на сорбенте “Сепарон-SGX” C_{18} . Из данных табл. 3 следует, что при увеличении полярности хроматографируемых соединений от бензола до дигитоксина происходит увеличение коэффициента a_2 уравнения (10) (отражающего элюирующую активность воды на данном сорбенте) от статистических незначимых (вещества 1 - 5) до величин (дигитоксин), сравнимых с коэффициентом a_1 , отражающего элюирующую активность ацетонитрила. Как видно, даже на обращенно-фазовом сорбенте вклад прямофазового механизма для полярных соединений может быть очень значительным. Сравнение с обычным уравнением Сочевинского (2) показывает, что учет элюирующей активности воды в данном слу-

чае не улучшает описания хроматографического поведения неполярных сорбатов (1 - 4), незначительно улучшает для среднеполярных (6 - 9) и значительно – для сильнополярного сердечного гликозида дигитоксина, содержащего в молекуле три сахарных фрагмента. При этом для соединений 8 - 10 уменьшение остаточного стандартного отклонения $S_{\text{ост}}$ значимо по критерию Фишера.

О том, что при хроматографировании сильно полярных соединений на обращенно-фазовом сорбенте вода выступает не как разбавитель, а как равноценный компонент ПФ, свидетельствуют данные табл. 2, где приведены результаты хроматографирования различных пептидов на обращенно-фазовом сорбенте Zorbax ODS. Кривые k' – состав ПФ имеют здесь четкий минимум и вообще не описываются обычным уравнением Сочевинского (2). Как видно, коэффициенты a_1 и a_2 здесь примерно одинаковы, что указывает на примерно равную элюирующую активность

Таблица 5. Выполнение уравнения (10) в ТСХ в смесях ацетонитрил(1)–вода(2)–1%-ный аммиак (30%)

Соединение	R_f	a_0	$S(a_0)$	$-a_1$	$S(a_1)$	a_2	$S(a_2)$	$S_{ост}(R_f)$	$r(R_f)$
Пластины "Сорбфил" – прямая фаза									
Морфин	0.16 - 0.40	-0.34	0.24	0.98	0.39	-0.98	0.32	0.05	0.768
Кодеин	0.20 - 0.43	-0.58	0.19	1.66	0.34	-0.99	0.23	0.04	0.906
Наркотин	0.69 - 0.88	-0.84	0.26	0.61	0.40	-0.39	0.31	0.04	0.693
Тебаин	0.19 - 0.62	-1.00	0.39	2.36	0.74	-1.12	0.46	0.08	0.836
Промедол	0.13 - 0.65	-1.37	0.41	3.19	0.83	-1.39	0.46	0.08	0.903
Папаверин	0.7 - 0.86	-0.39	0.23	-0.37	0.41	-0.15	0.27	0.04	0.847
Этилморфин	0.15 - 0.44	-0.86	0.24	2.30	0.47	-1.26	0.29	0.04	0.929
Новокаин	0.13 - 0.61	-1.07	0.42	2.78	0.87	-1.11	0.47	0.08	0.884
Парацетамол	0.64 - 0.91	0.08	0.18	-1.55	0.39	0.27	0.20	0.03	0.963
Бупренорфин	0.22 - 0.90	-1.74	0.45	3.00	0.74	-1.19	0.54	0.08	0.937
Пластины "Сорбтон C ₃ УФ" – обращенная фаза									
Морфин	0.31 - 0.45	1.84	0.38	0.68	0.14	-0.31	0.10	0.02	0.899
Кодеин	0.12 - 0.45	4.20	0.39	1.83	0.15	-0.47	0.09	0.02	0.992
Наркотин	0.06 - 0.74	5.45	0.81	3.00	0.32	-0.07	0.17	0.02	0.997
Тебаин	0.05 - 0.41	5.45	0.84	2.57	0.35	-0.29	0.16	0.02	0.993
Промедол	0.06 - 0.46	5.28	0.76	2.62	0.32	-0.09	0.13	0.02	0.994
Папаверин	0.08 - 0.73	5.24	0.56	2.73	0.22	-0.30	0.12	0.02	0.997
Этилморфин	0.08 - 0.41	4.75	0.75	2.09	0.30	-0.44	0.16	0.02	0.982
Новокаин	0.09 - 0.49	3.04	0.75	1.55	0.30	0.00	0.16	0.03	0.976
Парацетамол	0.69 - 0.81	-0.47	0.92	0.09	0.33	0.10	0.25	0.04	0.170
Бупренорфин	0.07 - 0.74	6.91	2.26	3.78	0.93	-0.04	0.42	0.05	0.980

Примечание. $s_1 = 0.2 - 0.9$ об. доли, число опытов 7 - 8.

Таблица 6. Выполнение обобщенного уравнения Шатца (11) на разных сорбентах

Сорбент	b_0	$S(b_0)$	b_1	$S(b_1)$	b_2	$S(b_2)$	$S_{ост}$	r
ацетонитрил–вода								
Сепарон C ₂ –CN	0.53	0.23	0.72	0.13	0.06	0.09	0.15	0.890
Силасорб C ₃ –CN	-0.67	0.21	0.43	0.07	0.45	0.06	0.08	0.997
Диасорб 130 C ₁₀ –CN	-0.67	0.35	-0.01	0.13	0.72	0.08	0.17	0.991
Силасорб C ₂	-0.23	0.42	0.21	0.16	0.46	0.09	0.19	0.993
Силасорб C ₈	1.59	0.62	0.81	0.16	0.01	0.07	0.39	0.970
Силасорб C ₁₈	-0.12	0.25	0.09	0.08	0.57	0.06	0.13	0.998
Сепарон-SGX C ₁₈	-0.43	0.72	0.36	0.23	0.38	0.16	0.35	0.985
Диасорб 130 C ₁₆ T	0.10	0.31	0.14	0.11	0.56	0.08	0.18	0.996
ацетонитрил–вода–1%-ный аммиак (30%)								
Сорбфил, ТСХ	-0.75	0.12	0.71	0.13	-1.23	0.33	0.15	0.952
Сорбтон C ₃ , ТСХ	-0.04	0.20	-1.83	0.08	-1.92	0.42	0.22	0.992

ацетонитрила и водного ацетатного буфера для данных соединений на Zorbax ODS. С другой стороны, сравнение с результатами хроматографирования тех же соединений и в тех же ПФ на непривитом сорбенте "Силасорб 600" (табл. 2) показывает, что и ацетонитрил (коэффициент a_1) в

присутствии воды обладает здесь заметной элюирующей активностью. Коэффициенты корреляции и остаточные стандартные отклонения в обоих случаях свидетельствуют о достаточно хорошем описании хроматографических кривых уравнением (10). Таким образом, МЕАЦ примени-

ма как для привитых, так и для непривитых сорбентов.

Эффективность применения МЕАЦ

$$R_m = a_0 + a_1 \lg c_1 + a_2 \lg c_2 \quad (12)$$

для различных типов сорбентов иллюстрируют данные табл. 4, где в качестве примера приведены метрологические характеристики уравнения в смесях ацетонитрил(1)–вода(2) для бензола, строфантина и К-строфантина-бета на восьми различных сорбентах. Как видно из величин a_1 и a_2 , даже для малополярного бензола на нитрильных сорбентах с коротким углеводородным радикалом (C_2 –CN и C_3 –CN) главным элюентом является вода и только для C_{10} –CN вклад ацетонитрила становится основным. Для коротких углеводородных радикалов (Силасорб C_2) элюирующая активность ацетонитрила и воды также примерно одинакова (т.е. данный сорбент работает для бензола в одинаковой степени по прямофазовому и обращенно-фазовому механизмам) и только для длинных цепей (C_8 и выше) обращенно-фазовый механизм (коэффициенты a_1) становится определяющим. При переходе же к сильнополярному сердечному гликозиду К-строфантину-бета на всех привитых сорбентах оба элюента (вода и ацетонитрил) являются примерно в одинаковой степени активными.

Об этом же свидетельствуют и данные тонкослойной хроматографии (ТСХ) 10 оснований (широко используемых в качестве лекарственных средств) на непривитом (Сорбфил) и привитом (Сорбтон C_3 УФ) сорбентах (табл. 5). Следует отметить, что хроматографические кривые k' – состав ПФ были здесь во многом сходны для прямой (Сорбфил) и обращенной (Сорбтон C_3 УФ) фаз. Это лишний раз подчеркивает условность данных понятий для полярных соединений.

Таким образом, уравнение МЕАЦ (10) выполняется на всех типах сорбентов (как привитых, так и непривитых) в условиях как колоночной (ВЭЖХ), так и плоскослойной (ТСХ) хроматографий. Понятия “прямофазный” и “обращенно-фазный” механизмы являются условными и о вкладе каждого из них можно судить по значениям коэффициентов при логарифмах соответствующих концентраций в уравнении (10).

Особо следует остановиться на знаке при коэффициентах a_i . Согласно приведенной выше схеме МЕАЦ, эти коэффициенты должны быть отрицательными, что свидетельствует о вытеснении сорбатом соответствующего компонента ПФ при адсорбции на сорбенте. Однако в некоторых случаях (например, для бензола на Сепарон C_2 –CN и Силасорб C_3 –CN) указанные коэффициенты положительны. Это свидетельствует о том, что адсорбция сорбата вызывает дополнительную адсорбцию компонентов ПФ на поверхности сорбента, по-видимому, вызванную изменением под действием сорбата структуры поверхности сорбента.

В табл. 6 приведены результаты, иллюстрирующие хорошее выполнение обобщенного уравнения Шатца (1) для разных сорбентов и типов хроматографии (ВЭЖХ, ТСХ) для веществ, приведенных в табл. 3. Они гораздо лучше, чем для обычного уравнения Шатца (3) [5]. Таким образом, обобщенному уравнению Сочевинского (10) соответствует обобщенное уравнение Шатца (11), связывающее между собой коэффициенты уравнения (10).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография: Основы теории. Методология. Применение в лекарственной химии. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
2. Smith R.M. // J. Chromatogr. 1982. V. 236. No. 2. P. 313.
3. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1986. 288 с.
4. Soczewinski E., Matysik C. // J. Chromatogr. 1968. V. 32. No. 3. P. 458.
5. Гризодуб А.И., Левин М.Г., Асмолова Н.Н., Георгиевский В.П. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 3. С. 514.
6. Гризодуб А.И., Левин М.Г., Георгиевский В.П. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2479.
7. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 359 с.
8. Григорьева В.Д., Вривкалне Л.А., Шатц В.Д. // Биоорган. химия. 1985. Т. 11. № 4. С. 447.
9. Корнилов А.Н. // Неформальные математические модели в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1991. С. 65 - 81.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 661.183.7:5

МИКРОСФЕРИЧЕСКИЙ СИЛИКАГЕЛЬ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1993 г. Б. Д. Кабулов, Т. А. Грабовская, С. В. Залялиева

Академия наук Республики Узбекистан, Научный центр по хроматографии, Ташкент

Показана возможность использования разбавленного раствора крахмала в качестве дисперсионной среды при получении микросферического силикагеля из полиэтоксисилоксана. Установлено, что включением различных добавок можно варьировать текстурными характеристиками силикагеля, предназначенного для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Силикагели, производимые для хроматографических целей, обладают свойствами, которые иногда существенно отличаются от теоретически предсказанных. Так, например, значения pK_a , которые должны составлять 7.1 ± 0.5 [1, 2], в действительности отличаются не только для различных марок, но и для различных партий одной марки силикагеля, что сказывается на воспроизводимости хроматографических характеристик сорбентов на основе силикагеля [3, 4]. Это связано с тем, что используемые в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) силикагелевые сорбенты, полученные из жидкого стекла, содержат в качестве примесей целый ряд металлов: Na, Mg, Ca, Al, Ti, Mn и др., которые могут составлять от 0.1 до 0.3% от массы силикагеля [5 - 8]. Низким содержанием примесей металлов часто пренебрегают, тем не менее доказано, что кислые адсорбционные центры, вызванные примесями металлов, взаимодействуют в 50 раз сильнее, чем "нормальные" силанолы, т.е. считаться с этим фактом необходимо [9].

Процесс кислотной обработки позволяет удалить примеси металлов лишь с поверхности, однако те атомы металлов, которые скрыты под поверхностью силикагелевой матрицы, продолжают оказывать воздействие на поверхностные силанольные группы [10]. Таким образом, повышенная и неоднозначная кислотность силикагелей, полученных из жидкого стекла, является их характерной особенностью и вызывает необходимость использования в хроматографии силикагеля, получаемого из очищенного исходного сырья (например, из полиэтоксисилоксана (ПЭС)) [11 - 13].

Наиболее важной стадией, связанной с формированием структуры силикагеля, является стадия гелеобразования в микрокаплях эмульсии полиэтоксисилоксана в водно-спиртовой смеси, т.е. стадия эмульсионной полимеризации, в которой под действием катализатора происходит затвердевание эмульсионных капель. Добавление гексана или циклогексана способствует уменьшению плотности геля вследствие разбавления эмульсионных капель, что приводит к повышению пористости. Флокуляцию и коацервацию кремнеземных частиц способны вызывать эфиры, спирты, амиды, полимеры за счет образования водородных связей [14]. Интерес представляет использование водорастворимых полимеров, растворы которых могут служить дисперсионной средой при формировании микросферического силикагеля. В данной работе изучена возможность использования разбавленного раствора крахмала с применением различных добавок для варьирования структурными характеристиками синтезируемых сорбентов.

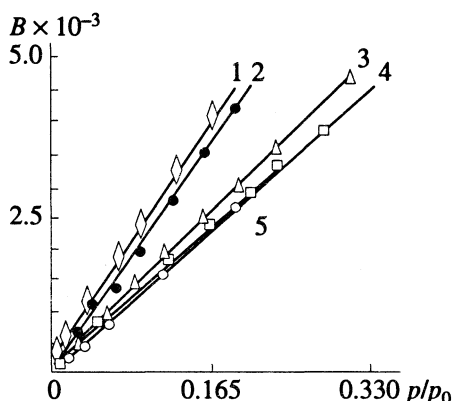


Рис. 1. Графики БЭТ для полученных образцов $\left(B = \frac{p}{p_0 - p} \frac{V_a}{g} \right)$. Номера кривых соответствуют образцам, приведенным в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом гидролитической поликонденсации олигомера полиэтоксисилоксана в эмульсии с разбавленным раствором крахмала с применением в качестве добавок мочевины, гексана и хлористого циркониила, а в качестве катализатора ам-

миака получали образцы силикагеля в виде микросфер с размером гранул от 3 до 20 мкм. Термообработку образцов проводили при температурах 120°C (5 - 6 ч) и 550°C (18 ч). Текстульные характеристики для синтезированных образцов получали методом азотной порометрии при 77 К (табл. 1). Хроматографические испытания проводили в тонком слое полученных микросферических силикагелей без добавок (образец 1) и с добавками гексана (образцы 3 и 4). Для сравнения использовали также силасорб 600 (ЧСФР) и пластинки Sorbfil (ПКБ Пластмаш ИВС РАН). В качестве подвижной фазы применяли смесь гексан-изопропанол в соотношении 98 : 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образцы микросферического силикагеля, полученные в среде разбавленного крахмала без добавок и с добавками мочевины и гексана, по текстурным характеристикам относятся к мезопористым (по классификации М.М. Дубинина). Графики БЭТ, описывающие адсорбцию азота на полученных образцах, являются линейными при относительных давлениях (p/p_0), равных 0 - 0.33 (рис. 1). Прямые проходят вблизи начала координат, что указывает на относительно высокое значение констант C и соответственно на крутой изгиб изотермы адсорбции.

Кривые зависимости (T -графики) величины адсорбции от T (средней толщины адсорбционной пленки) позволяют легко доказать наличие субмикропор, микропор и мезопор [15]. По характеру кривых, приведенных на рис. 2, видно, что образцы обладают мезопорами. Все кривые, за исключением кривой, соответствующей образцу цирконированного микросферического силикагеля, после линейного участка отклоняются вверх вследствие возникновения капиллярной конденсации в мезопорах. Наличие второго прямолинейного участка указывает на то, что заполнение мезопор завершено. Кроме того, для всех полученных сорбентов характерно наличие петли гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции (рис. 3).

Из сравнения текстурных характеристик полученных образцов следует, что присутствие примененного количества мочевины изменяет структурные характеристики незначительно в сторону повышения пористости (табл. 1). Существенное увеличение пористости наблюдается при использовании в качестве добавляемого вещества гексана. Хлористый цирконил способствует формированию микросферического силикагеля с микропорами.

Хроматографическим испытаниям были подвергнуты образцы силикагелей без добавок и с добавками гексана, а также силасорб 600 и готовые к употреблению пластинки Sorbfil для сравнения. Возрастание пористости отражается

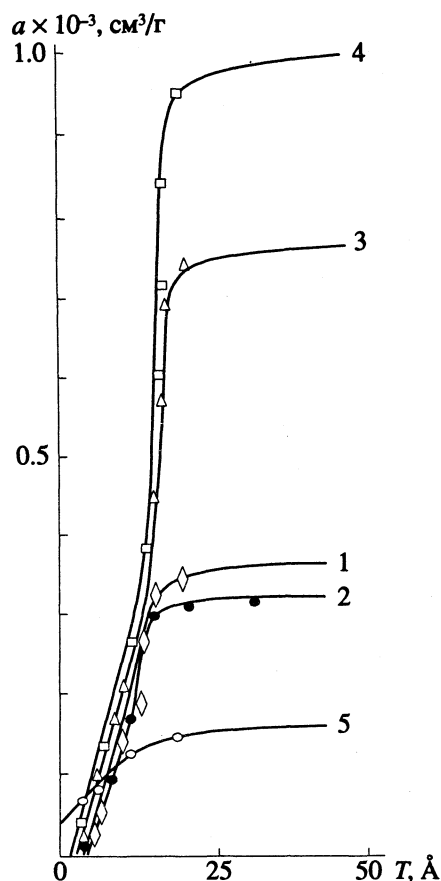


Рис. 2. T -Графики для исследованных образцов: 1 - 5 - см. табл. 1.

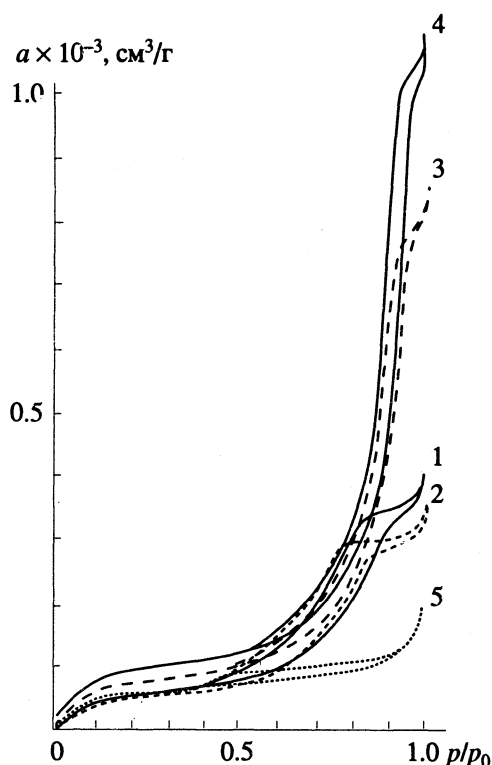


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота на исследованных образцах: 1 - 5 - см. табл. 1.

Таблица 1. Текстуальные характеристики микросферического силикагеля, полученного в среде разбавленного раствора крахмала

Образец	S_{N_2} , м ² /г	V_s , см ³ /г	$\bar{d}$, Å
1	206	0.56	109
2	211	0.59	112
3	312	1.30	200
4	350	1.59	220
5	338	0.26	31

Примечание. Образец 1 – исходный (без добавок), 2 – с добавкой мочевины (28), 3 – гексана (27), 4 – гексана (36), 5 – хлористого циркония (5); в скобках приведено содержание в % к ПЭС; $\bar{d}$ – средний диаметр пор.

Таблица 2. Значения R_f для хинолиновых оснований при ТСХ на различных образцах силикагеля

Соединение	Силасорб 600	Sorbfil	Образец		
			1	3	4
Хинолин	0.17	0.28	0.30	0.52	0.64
Изохинолин	0.10	0.28	0.21	0.52	0.64
2-Метилхинолин	0.20	0.36	0.34	0.60	0.84

на хроматографических свойствах полученных материалов, о чем свидетельствуют результаты тонкослойной хроматографии (ТСХ) хинолиновых оснований, взятых в качестве тестовых соединений. С увеличением пористости образцов 1, 3 и 4 (табл. 1) наблюдается увеличение значений R_f , что указывает на снижение адсорбционной активности (табл. 2).

Значения R_f находятся в оптимальных пределах, позволяющих предложить полученные сорбенты для использования в жидкостной хроматографии, в том числе высокоэффективной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hair M.L., Hertl W. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 91.
2. Strazhesko D.N., Strelko V. B., Belyakov V.N., Rubanik S.C. // J. Chromatogr. 1974. V. 102. P. 191.
3. Muller H., Engelhardt H. Practical Aspects of Modern HPLC. B.; N.Y.: Walter de Gruyter, 1982. 235 p.
4. Hansen S.H., Helboe P. // J. Chromatogr. 1987. V. 409. P. 71.
5. Verzele M., Dewaele C. // Ibid. 1981. V. 217. P. 399.
6. Ohhira M., Ohmura F., Hanai T. // J. Liquid Chromatogr. 1989. V. 12. P. 1065.
7. Verzele M., de Potter M., Ghysels J. // J. High Resolut. Chromatogr. 1979. V. 2. P. 151.
8. Verzele M., Mussche P. // J. Chromatogr. 1983. V. 254. P. 117.
9. Nawrocki J., Moir D., Szczepaniak W. // Ibid. 1989. V. 467. P. 31.
10. Nawrocki J., Moir D., Szczepaniak W. // Chromatographia. 1989. V. 28. No. 3/4. P. 143.
11. Kohlschutter H.W., Mihm U. // Kolloid Z. und Z. Polym. 1971. B. 243. No. 2 - 8. S. 148.
12. Unger K., Schick-Kalb J., Straube B. // Colloid and Polym. Sci. 1975. V. 253. P. 658.
13. Eppert G., Schinke I., Geyer R. // Z. Anorg. und Allg. Chem. 1979. B. 451. S. 82.
14. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 1127 с.
15. Брукхофф И.К.П., Линсен Б.Г. Строение и свойства сорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. 645 с.

**МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА
ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ**

УДК 541:128:541.143

**ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ФЕРРИТИЗИРОВАННЫХ
АКТИВНЫХ УГЛЕЙ**

© 1993 г. О. Н. Пастушенко, Н. И. Шкловская

Академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Адсорбционными методами изучена пористая структура ферритизированных активных углей, полученных путем пропитки синтетических углей марок СУА, СКС, СКН растворами солей железа(III) с последующим отжигом в атмосфере водорода при 250 - 850°C. Обнаружено, что различия сорбционно-структурных характеристик у исходных и ферритизированных сорбентов могут быть обусловлены не только присутствием в порах последних железосодержащих частиц, но и изменением при отжиге собственно пористой структуры угля. Показано, что характер изменения структуры пор ферритизированных углей зависит от химического состава раствора железа(III), свойств исходной углеродной матрицы, условий термообработки в водороде.

В большинстве работ, касающихся получения или исследования свойств ферритизированных активных углей (ФАУ), практически отсутствуют данные об изменении пористой структуры ферритизированных углей по сравнению с исходными сорбентами. Так, авторы [1, 2] сообщают лишь о некотором уменьшении у ферритизированных углей объема сорбционных пор. В работе [3] из результатов адсорбционных исследований ФАУ, полученных пропиткой активных углей (АУ) растворами нитрата железа(III) с последующим отжигом в инертной атмосфере в диапазоне температур до 750°C, делается вывод о блокировании железосодержащими частицами части объема микропор.

С другой стороны, в многочисленных работах, посвященных проблеме газификации угля и использования АУ в качестве носителей катализаторов, показано, что металлическое железо катализирует реакции взаимодействия различных углеродных материалов с водородом, водяным паром, углекислым газом [4, 5]; таким образом, при использовании для получения ФАУ неинертной атмосферы можно ожидать даже увеличения пористости у ферритизированных образцов по сравнению с исходным углем. Нами в работе [6] были изучены качественные изменения железосодержащей фазы ФАУ, получаемых путем пропитки синтетических АУ растворами солей железа(III) с последующей термообработкой в токе водорода. В данной работе рассматриваются адсорбционно-структурные характеристики исходных и ферритизированных сорбентов.

В качестве исходного материала для получения ФАУ использовали высокопористые сферические углеродные адсорбенты СУА, СКС, СКН, получаемые из макросетчатых сополимеров стирола и дивинилбензола [7, 8], а также винилпири-

дина и дивинилбензола [9]. Модифицирование поверхности угля СКН кислородсодержащими углеродными группами осуществляли методом жидкофазного окисления, статическая обменная емкость по NaOH модифицированного угля составляла 1 мг-экв/г. Исходные угли обрабатывали раствором хлорида железа(III) с концентрацией Fe, равной 0.1 г/мл, или нитрата железа(III) с концентрацией Fe, равной 0.05 г/мл; для получения образцов ферритизированных углей СУА с различным содержанием железа использовали также растворы нитрата железа(III) с концентрацией Fe, равной 0.02 и 0.01 г/мл. Отжиг сорбентов осуществляли в ступенчатом режиме в диапазоне температур $t_{отж} = 250 - 850^\circ\text{C}$; время отжига при каждой температуре в различных экспериментах составляло 2 и 4 ч.

Содержание железа в порах АУ после пропитки оценивали из сравнения массы исходного угля с массой ферритизированного угля с известным фазовым составом, полученного в условиях, при которых активация углеродной матрицы заведомо не происходит. Общую пористость образцов определяли методом пропитки по ацетону. Основные структурные параметры АУ и ФАУ рассчитывали из экспериментальных значений изотерм адсорбции бензола согласно теории объемного заполнения микропор для случая микро-мезопористых адсорбентов и метода Брукгофа-де-Бура-Дубинина для распределения объемов пор по радиусам [10].

В табл. 1 представлены данные об изменении при ступенчатом отжиге в токе H_2 насыпной плотности ρ_n , массы и суммарного объема пор V_Σ для ферритизированных углей СУА(1), полученных с использованием растворов хлорида и нитрата железа(III) (далее образцы обозначаются

Таблица 1. Изменение массы (отн. ед.), насыпной плотности (г/см^3) и объема пор ($\text{см}^3/\text{г}$) ферритизированных углей СУА(1) на различных этапах отжига

Условия	ρ_n	V_Σ	$m^f/m^{\text{исх}}$
СУА(1) + FeCl_3 , $[\text{Fe}] = 80 \text{ мг/г}$			
а	0.49	0.80	1.34
б	0.43	0.97	1.23
в	0.39	1.07	1.12
г	0.38	1.21	1.01
СУА(1) + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $[\text{Fe}] = 50 \text{ мг/г}$			
а	0.40	1.13	1.09
б	0.39	1.15	1.07
в	0.29	1.65	0.70
г	0.27	1.79	0.69
СУА(1)			
–	0.36	1.20	–

Примечание. Условия отжига в токе H_2 : а – 250°C , 4 ч; б – а + 450°C , 4 ч; в – б + 650°C , 4 ч; г – в + 850°C , 4 ч.

СУА(1) + FeCl_3 и СУА(1) + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ соответственно). В табл. 1 приведены также значения величин ρ_n , V_Σ для исходного угля СУА(1); результаты предварительных исследований показывают, что изменения пористой структуры ис-

ходного угля при используемых температурах обработки не происходит. Изменение при повышении температуры отжига от 250 до 650°C величин ρ_n , V_Σ и массы образцов СУА(1) + FeCl_3 можно объяснить происходящим в системе постепенным восстановлением железосодержащих соединений с образованием компактных частиц металла. На последнем этапе отжига ($t_{\text{отж}} = 850^\circ\text{C}$), как следует из сопоставления данных табл. 1 о потере массы образцов и содержании в них железа, происходит удаление из системы незначительного количества углерода. В системе СУА(1) + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ значительная газификация углеродного материала происходит, очевидно, уже при $t_{\text{отж}} = 650^\circ\text{C}$: образцы, полученные при этой и последующей температурах характеризуются значениями ρ_n , меньшими и значениями V_Σ , большими, чем у исходного угля, а отношение массы ферритизированных образцов к массе исходного угля $m^f/m^{\text{исх}}$ оказывается значительно меньшим единицы.

Активация углеродной матрицы в системе СУА(1) + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ может быть обусловлена следующими причинами. Во-первых, начиная с температур $450 - 470^\circ\text{C}$ становится возможным взаимодействие образующихся в порах АУ при термическом разложении нитрата, гидроксидов железа частиц Fe_2O_3 , Fe_3O_4 с углеродом матрицы, приводящее к образованию газообразных оксидов углерода [11]. Кроме того, образующиеся при восстановительном отжиге частицы железа катализируют реакции взаимодействия углерода с водородом и продуктом восстановления оксидов железа – молекулами воды [4]. По данным термogravиметрических исследований [12], взаимодействие графита с водородом и водяным паром в присутствии добавок железа начиналось при температурах, немногим больших 600°C ; для некоторых типов природных АУ, содержащих частицы железа, область устойчивости по отношению к водороду ограничивалась температурами до 420°C [5]. Анализ образующихся в системе СУА(1) + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ газов хроматографическим методом показывает десятикратное преобладание метана над оксидами углерода; таким образом, основную роль в активации углеродной матрицы играет катализируемое частицами железа взаимодействие углерода с водородом. Слабое активирование углеродного скелета в системе СУА(1) + FeCl_3 согласуется с данными работы [13], показывающими, что при термообработке системы активный уголь–хлорид железа(III) в атмосфере H_2 незначительное количество метана образуется лишь при температурах $800 - 850^\circ\text{C}$.

Увеличение объема пор у ферритизированных углей по сравнению с исходными обнаруживали и в других системах АУ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (рис. 1), при этом наблюдали характерную для каталитических

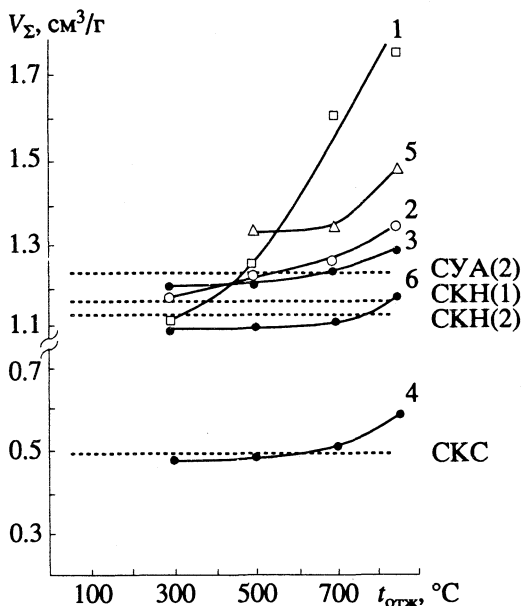


Рис. 1. Зависимости суммарного объема пор V_Σ от температуры отжига $t_{\text{отж}}$ для ферритизированных углей СУА(2) + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с содержанием железа ~50, 20, 10 мг/г угля (кривые 1, 2, 3 соответственно), СКС + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (кривая 4), СКН(1) + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (кривая 5) и СКН(2) + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (кривая 6). Время отжига при каждой температуре 2 ч. Пунктирные линии соответствуют исходным обозначенным образцам.

Таблица 2. Параметры пористой структуры (V , см³/г; S , м²/г) исходных и ферритизированных углей СУА, СКС, СКН(2)

Условия	$V_{\text{мн}}$	$V_{\text{ме}}$	$S_{\text{ме}}$	$V_{\text{ма}}$	Условия	$V_{\text{мн}}$	$V_{\text{ме}}$	$S_{\text{ме}}$	$V_{\text{ма}}$
СУА(1)					СУА(2) + Fe(NO ₃) ₃ , [Fe] = ~10 мг/г				
–	0.30	0.25	98	0.65	г	0.29	0.26	121	0.73
СУА(1) + FeCl ₃ , [Fe] = ~80 мг/г					СКС				
а	0.20	0.17	65	0.60	–	0.06	0.18	60	0.26
б	0.29	0.14	63	0.64	СКС + Fe(NO ₃) ₃ , [Fe] = ~15 мг/г				
СУА(1) + Fe(NO ₃) ₃ , [Fe] = ~50 мг/г					г	0.11	0.20	79	0.28
а	0.30	0.22	69	0.63	СКН(2)				
б	0.29	0.33	124	1.03	–	0.50	0.06	41	0.58
в	0.28	0.41	184	1.10	СКН(2) + Fe(NO ₃) ₃ , [Fe] = ~50 мг/г				
СУА(2)					г	0.46	0.08	49	0.63
–	0.26	0.27	102	0.70					

Примечание. Условия отжига в токе Н₂: а – 250°C, 4 ч + 450°C, 4 ч; б – а + 650°C, 4 ч; в – б + 850°C, 4 ч; г – 300 - 850°C, 2 ч при каждой температуре.

процессов зависимость эффекта от количества и дисперсности частиц катализатора. Так, при низком (10 - 20 мг/г угля) содержании железа в порах АУ (образцы на основе угля СКС с суммарным объемом пор 0.50 см³/г и ферритизированные угли СУА(2), приготовленные с использованием раствора нитрата железа(III) с концентрацией Fe, равной 0.02 и 0.01 г/мл) заметное увеличение объема пор происходило только после отжига при 850°C. Аналогичное поведение обнаруживали и образцы ферритизированных углей, приготовленные на основе угля СКН с модифицированной протоногенными группами поверхностью. Незначительное различие в объеме пор между исходным немодифицированным (СКН(1)) и исходным модифицированным (СКН(2)) углями СКН исчезает при их отжиге в исследуемом диапазоне температур, следовательно, различный характер изменения при повышении $t_{\text{отж}}$ величины V_{Σ} для образцов СКН(1) + Fe(NO₃)₃ и СКН(2) + Fe(NO₃)₃ (кривые 5 и 6 рис. 1) может определяться лишь свойствами железосодержащей фазы.

Результаты исследования ферритизированных углей СКН(1) и СКН(2) методом мессбауэровской спектроскопии [6] показывают, что в образцах СКН(2) + Fe(NO₃)₃ уже после отжига при 500°C присутствуют только железосодержащие частицы с диаметром $d > 12 - 15$ нм (которые размещаются соответственно в порах с радиусами $r > 6 - 7$ нм); в аналогичном образом приготовленных образцах СКН(1) + Fe(NO₃)₃ при всех температурах отжига преобладают частицы с размерами $d < 5 - 7$ нм.

В табл. 2 и на рис. 2 - 4 приведены параметры пористой структуры (объем микропор $V_{\text{мн}}$ (с размерами $r < 17$ нм), удельная поверхность мезопор

$S_{\text{ме}}$, объем мезопор $V_{\text{ме}}$ ($17 < r < 200$ нм), объем макропор $V_{\text{ма}}$ ($r > 200$ нм) и дифференциальные кривые распределения объемов мезопор по ради-

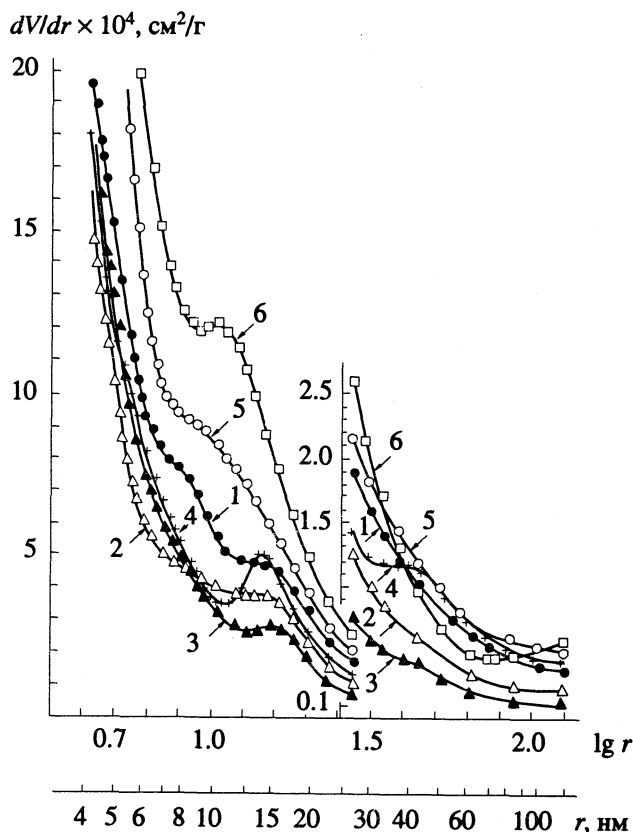


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения объемов мезопор по радиусам для исходного угля СУА(1) (кривая 1); ферритизированных углей СУА(1) + FeCl₃, отожженных при 450 и 650°C (кривые 2, 3); и СУА(1) + Fe(NO₃)₃, отожженных при 450, 650, 850°C (кривые 4, 5, 6). Время отжига при каждой температуре 4 ч.

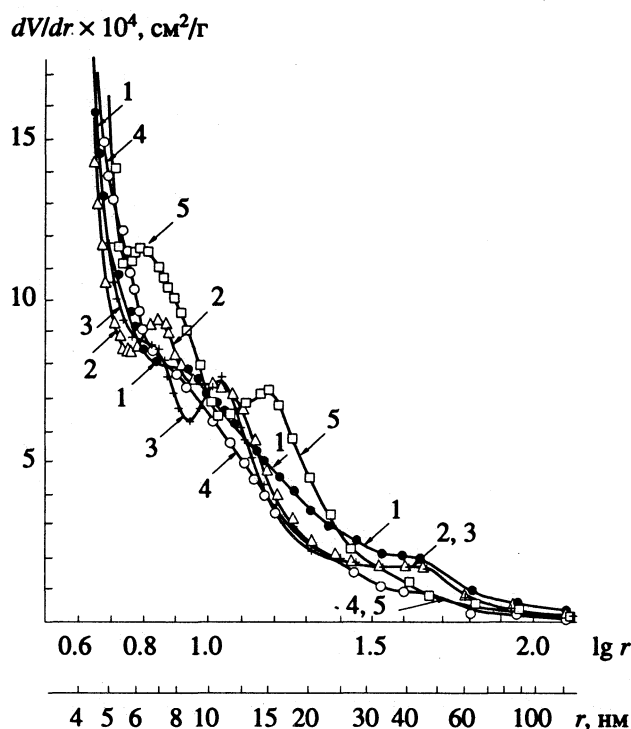


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения объемов мезопор по размерам для исходного угля СУА(2) и ферритизированных углей СУА(2) + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (содержание железа ~ 10 мг/г угля), отожженных при 300, 500, 700, 850°C (кривые 1 - 5 соответственно). Время отжига при каждой температуре 2 ч.

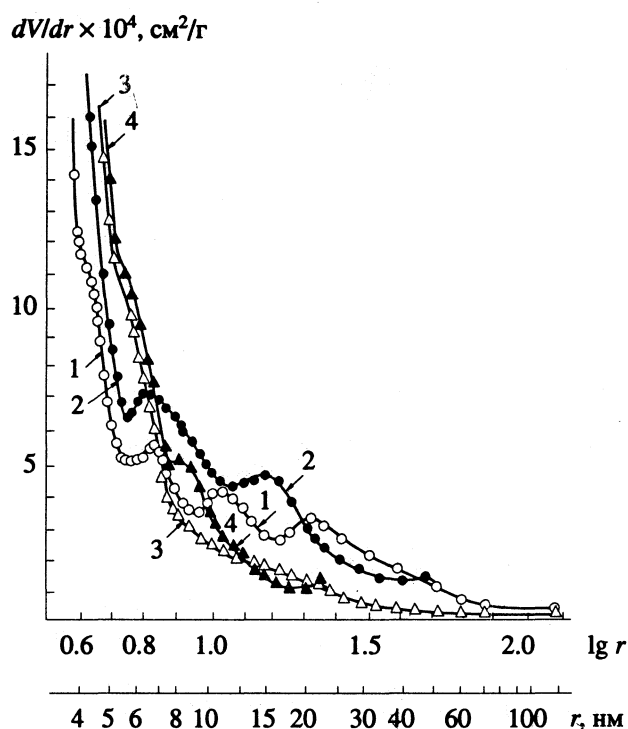


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения объемов мезопор по радиусам для исходных углей СКС, СКН(2) (кривые 1, 3) и ферритизированных углей СКС + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и СКН(2) + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (кривые 2, 4). Условия отжига ФАУ: 300°C, 2 ч + 500°C, 2 ч + 700°C, 2 ч + 850°C, 2 ч.

усам для исходных углей СУА, СКС, СКН(2) и некоторых ферритизированных углей на их основе. Различия в структуре пор у исходных и ферритизированных углей могут быть обусловлены как присутствием в порах ФАУ железосодержащих частиц, так и активацией углеродной матрицы при отжиге в водороде. Однозначно интерпретировать полученные данные поэтому сложно, можно лишь проследить некоторые закономерности изменения сорбционно-структурных характеристик ФАУ в зависимости от условий их получения. Так, в случаях, когда активация углеродной матрицы при отжиге практически отсутствует (образцы СУА(1) + FeCl_3), происходит снижение у ферритизированных углей по сравнению с исходными АУ удельной поверхности мезопор, объемов пор всех типов, обусловленное заполнением или блокированием железосодержащими частицами части объема пор. Повышение температуры отжига образцов СУА(1) + FeCl_3 от 450 до 650°C сопровождается высвобождением наиболее узких мезопор и уменьшением объема широких пор (кривые 2, 3 на рис. 2); аналогичные изменения при повышении $t_{\text{отж}}$ наблюдаются и в слабоактивируемых образцах СУА(2) + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с содержанием железа ~ 10 мг/г угля (рис. 3).

Наблюдаемые изменения картины распределения объемов мезопор по радиусам могут быть обусловлены происходящим при повышении $t_{\text{отж}}$ увеличением размеров частиц [6, 14] и, возможно, частичным перераспределением железосодержащих частиц в системе пор АУ (перемещением из пор меньшего диаметра в поры большего диаметра). Общей особенностью для активируемых в процессе отжига ФАУ является увеличение удельной поверхности мезопор, другие изменения пористой структуры зависят от структуры исходного угля, степени активации, распределения частиц катализатора в системе пор АУ. Так, в образцах СУА(2) + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (содержание железа ~ 10 мг/г угля, $t_{\text{отж}} = 850^\circ\text{C}$), характеризующихся слабым увеличением объема пор, и особенно в ФАУ на основе угля СКС со слабо развитой микропористой структурой наиболее заметно возрастает объем микропор; в этих случаях образование новых микропор превалирует над разактивированием микропор с превращением их в мезопоры. В мезопористой структуре преобладают поры с размерами $r < 20$ нм; в области больших радиусов кривые распределения ФАУ проходят ниже соответствующих кривых исходных сорбентов.

При значительной газификации углеродного материала (образцы СУА(1) + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, отожженные при 650, 850°C) наблюдается существенное увеличение объема макропор, объемов мезопор всех размеров при слабом уменьшении объема микропор. Особенности изменения пористой структуры образцов $\text{СКН}(2) + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (кривые 3, 4 на рис. 4) обусловлены, по всей видимости, преимущественным распределением железосодержащих частиц в порах с радиусами $r > 6 - 7$ нм и тем обстоятельством, что газификация углерода происходит в непосредственной близости от частиц катализатора [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чубарь Т.В., Овчаренко Ф.Д., Химченко Ю.И. и др. // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука, 1983. С. 92 - 98.
2. Синтез и исследование ферромагнитных сорбентов / Тр. ГНИИПИ по обогащению руд цветных металлов. Алма-Ата, 1971. 296 с.
3. Астахов В.В. // Поверхность. 1982. Т. 1. № 1. С. 131.
4. McKee D.W. // Chemistry and Physics of Carbon / Ed. by P.L. Walker, P.A. Thrower. N.Y.: Marcell Dekker, 1981. V. 16. P. 1 - 121.
5. Jüntgen H. // Fuel. 1986. V. 65. No. 10. P. 1436.
6. Imshennik V.K., Novichikchin S.V., Pastushenko O.N. et al. // Нур. Int. 1990. V. 57. P. 1875.
7. Бурушкина Т.Н., Алейников В.Г. // Адсорбция и адсорбенты. 1979. № 7. С. 15.
8. Стрелко В.В., Коровин Ю.Ф., Картель Н.Т. и др. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 11. С. 1157.
9. Маходин К.Е. // Химическая технология. 1991. № 1. С. 8.
10. Дубинин М.М., Катаева Л.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 2. С. 238.
11. Механизм и кинетика восстановления металлов / Под ред. А.М. Самарина. М.: Наука, 1970. 248 с.
12. McKee D.W. // Carbon. 1974. V. 12. P. 453.
13. Tomita A., Yasukatsu T. // J. Catalysis. 1972. V. 21. P. 293.
14. Ehrburger P. // Adv. Colloid Interface Sci. 1984. V. 21. P. 275.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 541.12+666.233

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ И ИХ АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 1993 г. Г. П. Богатырева

Академия наук Украины, Институт сверхтвердых материалов, Киев

Представлены экспериментальные данные, полученные с использованием методов ИК-, оже-спектроскопии и ВИМС, свидетельствующие о присутствии на поверхности синтетических алмазов кроме функциональных групп С–Н, COO^- , C=O , OH металлических включений, захваченных в процессе синтеза и не удаляющихся полностью при жидкофазной химической очистке; ионов металлов и функциональных групп, входящих в состав реагентов, используемых для обработки алмазов и алмазных продуктов; металлов с нулевым зарядом, закрепляющихся в трещинах и порах. Установлен факт химического взаимодействия алмаза с окислителями, при котором углерод (алмаз) играет роль восстановителя. Показана возможность целенаправленного изменения химического состава поверхности порошков синтетических алмазов. Исследованы адсорбционные свойства порошков синтетических алмазов зернистостью от 1 до 400 мкм, полученных в различных термо-барических условиях синтеза. Исследовано влияние химических воздействий на изменение адсорбционных свойств. Определен ряд адсорбционно-структурных и термодинамических характеристик: $\Delta_{\text{БЭТ}}$, объем мочолося, скрытая теплота адсорбции, пористость.

Уникальные свойства алмаза определяют его широкое практическое применение. Он является одним из наиболее важных материалов в инструментальной промышленности, перспективен для широкого использования в электронике. Роль поверхности при практическом использовании алмазов трудно переоценить. Работами последних лет с применением методов ИК-, электронной и ионной спектроскопии установлено, что поверхность алмазов, особенно синтетических, имеет весьма сложный состав.

В табл. 1 представлены результаты исследований [1–3], иллюстрирующие влияние различных видов химических реагентов на химический состав поверхности порошков синтетических алма-

зов. Были использованы следующие условия обработки: 1 – стандартная технология (HCl , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , NaOH); 2 – смесь $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ в объемном соотношении 2.5 : 1, 60°C, 30 мин; 3 – $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, 3 : 1, 115°C, 60 мин; 4 – HClO_4 , пропарка в бидистилляте, 273°C, 30 мин; 5 – $\text{HF} + \text{HNO}_3$, 1 : 5, 100°C, 60 мин; 6 – $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, 0.5 : 0.5 : 1, 125°C, 60 мин; 7 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ 1 : 1, 130°C, 60 мин; 8 – H_3PO_4 , 160°C, 60 мин; 9 – раствор $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.5%), 25°C, 20 мин; 10 – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 110°C, 20 мин; 11 – $\text{NaOH} + \text{KOH} + \text{KNO}_3$, 6 : 4 : 1, 155°C, 20 мин; 12 – NaOH (4%) + H_2O_2 (30%), 1 : 6, 100°C, 30 мин. Повышенное содержание азота и кислорода обнаружено при условиях обработки № 2; Cr, S, O^- – № 6; Mn, S, O^- – № 7; Fe, S – № 9. При условиях № 5 – фтор не обнаружен, № 8 – обнаружен фосфор в количестве 7 ат. %.

Полученные данные свидетельствуют о том, что на поверхности синтетических алмазов кроме функциональных групп С–Н, COO^- , C=O , OH присутствуют металлические включения, захваченные в процессе синтеза, которые не удаляются полностью при жидкофазной химической очистке; ионы металлов, входящие в состав реагентов, используемых для извлечения алмазов из продуктов синтеза; металлы с нулевым зарядом, закрепляющиеся в трещинах и порах.

Анализ этих результатов с учетом способности горячей концентрированной серной кислоты окислять углерод приводит к выводу о возможности химического взаимодействия алмаза с окислителями: H_2O_2 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Специальные исследования проводились с использованием методов рентгенов-

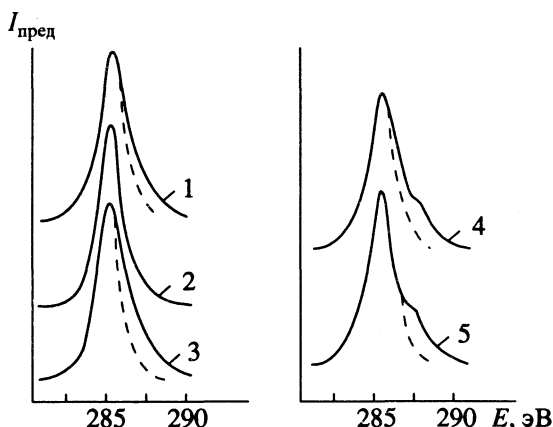


Рис. 1. Фрагменты РФС-спектров поверхности порошков синтетических алмазов после различных химических воздействий: 1 – H_2O_2 , 2 – H_3PO_4 , 3 – $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, 4 – $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, 5 – H_2SO_4 .

Таблица 1. Содержание примесей (ат. %) определенное методами ВИМС и оже-спектроскопии, на поверхности алмазов, синтезированных в системе Ni-Mn-C, обработанных различными химическими реагентами

Условия	Ni	Mn	Fe	Na, K, Ca, Mg	Si	Cr	Cl	S	N ₂ , NH ₄	CN	CNO	CNH	O ₂	OH, O ⁻ , C=O	CH	C ₂ H ₂
1	2	2	2	1	+	1	+	1	—	+	+	+	—	4 - 12	+	+
2	2	2	2	1	+	+	—	1	—	+	+	+	—	9	+	+
3	1	1	1	1	+	+	+	+	—	**	**	**	—	4	*	*
4	1	1	1	1	+	+	+	+	—	+	—	—	—	1 - 2	+	+
5	1	1	1	+	+	+	+	+	—	**	**	**	—	8 - 13	*	*
6	1	1	1	1	+	1.4	—	1.9	—	+	+	+	—	27.0	+	+
7	2	4	2	1	+	+	+	6.4	—	*	*	*	—	33.6	*	*
8	2	2	2	1	+	+	1	+	—	*	*	*	—	29.0	*	*
9	2	2	28	1	+	+	—	3	+	*	*	*	—	12.0	*	*
10	2	2	2	1	+	+	1	+	+	+	+	—	+	6	+	—
11	2	2	2	1	+	+	+	+	+	+	+	—	+	4 - 8	+	+
12	2	2	2	1	+	+	+	—	—	*	*	*	—	10 - 13	*	*

Обозначения: + — наличие элемента в пределах чувствительности метода; — — отсутствие элемента; * — анализ не проводился, ** — анализ не проводился, однако наличие элемента предполагается. Ион NH₄⁺ (условие № 9) обнаружен методом ИК-спектроскопии, в спектрах ВИМС и оже-спектроскопии он отсутствует. Для условий № 10 и 11 — наличие N₂; № 2 — суммарное содержание азота составляет 6 ат. %.

ской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) [4]. Полученные результаты приведены на рис. 1. После обработки пероксидом водорода (кривая 1) линия C1s имеет явно выраженную асимметрию: ширина этой линии на половине интенсивности составляет 2.2 эВ, тогда как для полностью симметричной линии она равна 1.7 эВ. Данная асимметрия обусловлена связью С—ОН, что свидетельствует об образовании на поверхности радикалов

С—ОН. При взаимодействии алмазов с фосфорной кислотой (кривая 2) линия C1s имеет симметричную форму, т.е. химическое взаимодействие кислорода с поверхностью алмаза отсутствует.

В случае обработки порошка смесью хромовой и серной кислот (кривая 3) наблюдается наплыв со стороны линий высоких энергий (286 - 288 эВ), что свидетельствует о наличии связей С—ОН, С—О и С=О. После 1 мин травления

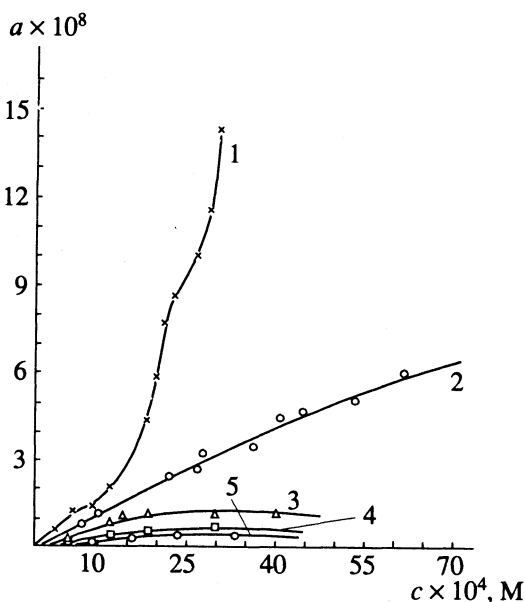


Рис. 2. Изотермы адсорбции (a , моль/см²) жирной кислоты C₇-C₉ (1), керосина (2), декана (3), ксилола (4), циклогексана (5), на поверхности алмазов при 293 К (c — концентрация реагента).

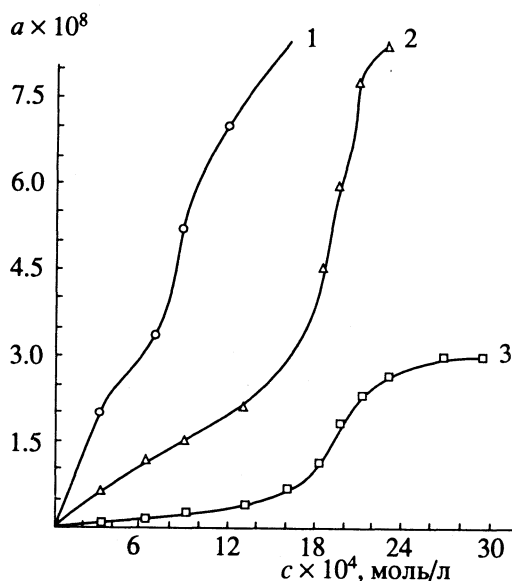


Рис. 3. Изотермы адсорбции при 293 К (a , моль/см²) жирной кислоты C₇-C₉ на поверхности алмазов марок AC32 (1), AC15 (2) и AC6 (3), синтезированных при различных термобарических условиях.

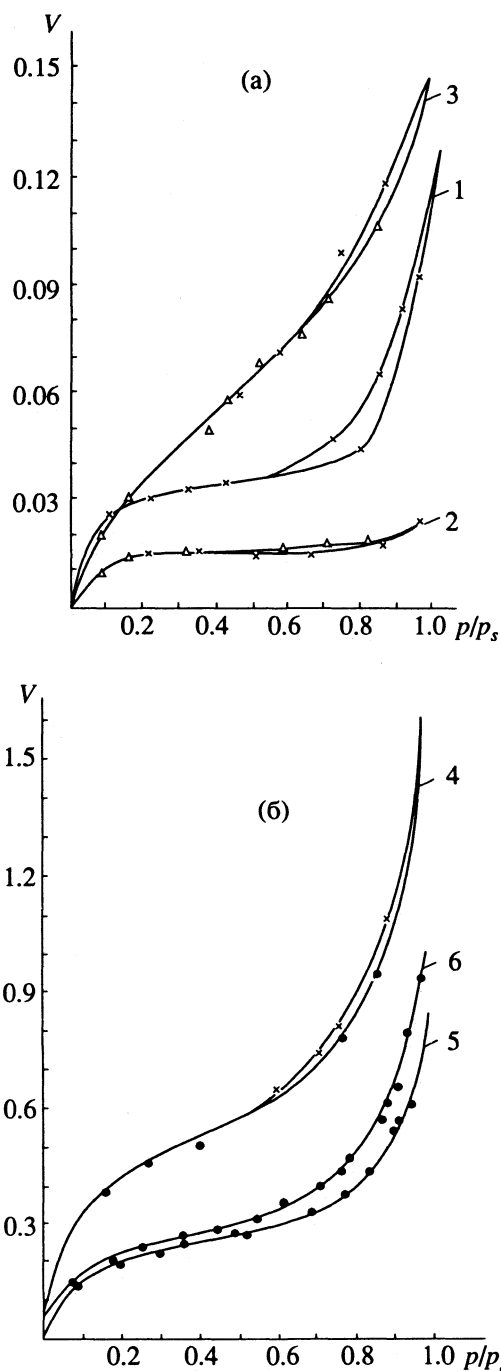


Рис. 4. Изотермы адсорбции азота при 77 К (V , мл/г) на поверхности шлифа (а) и микропорошков (б) синтетических алмазов различных марок (в скобках указаны величины $S_{БЭТ}$, м²/г): 1 – АС6 (0.11); 2 – АС32 (0.05); 3 – АС15 (0.18); 4 – АСН 5/3 (1.57); 5 – АСН 10/7 (0.69); 6 – АСН 14/10 (0.83).

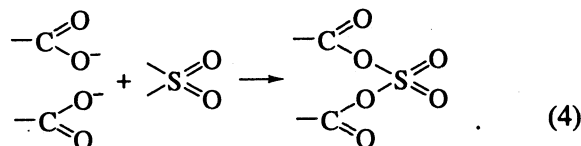
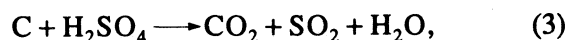
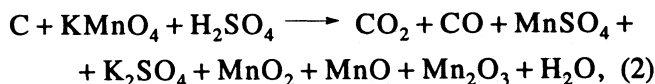
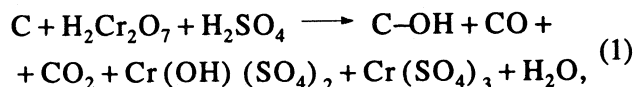
ионами аргона асимметрия исчезает. Поэтому можно полагать, что взаимодействие протекает в тончайшем поверхностном слое образца толщиной 5 - 10 нм. Выполненные на основании этих данных расчеты скорости реакции дают значения порядка 1×10^{-11} г/(м² с), что на два порядка ниже скорости окисления алмазов в низкотемператур-

ной плазме тлеющего разряда. При обработке алмазов серной кислотой и смесью серной кислоты и марганцевокислого калия асимметрия линии $C1s$ -электронов после 1 мин травления пучком ионов Ar^+ полностью не исчезает, что свидетельствует о более сильном химическом взаимодействии. Этот вывод подтверждается также наличием максимума при $E = 288$ эВ (связь $C=O$) в случае воздействия смесью $H_2SO_4 + KMnO_4$ и при $E = 287.8$ эВ ($C-O$) в случае обработки H_2SO_4 .

Во всех спектрах отмечены дополнительные максимумы, характерные для группы SO_4^{2-} ($E = 169.3$ эВ). Кроме того, в спектре РФС порошка, обработанного смесью серной кислоты и марганцевокислого калия, имеется широкая линия с энергией связи 641.9 эВ ($Mn\ 2p_{3/2}$), указывающая на то, что Mn на поверхности находится в виде оксидов MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , которые являются продуктами восстановления иона MnO_4^- . В спектре порошка, обработанного фосфорной кислотой, наблюдается линия с энергией связи 137 эВ ($P2p$), свидетельствующая о присутствии иона PO_4^{3-} .

Наличие на поверхности алмазов групп SO_4^{2-} – продукта восстановления ионов SO_2^{2-} , оксидов марганца – продуктов восстановления ионов MnO_4^- , наряду с образованием связей $C-O$ и $C=O$ подтверждает факт химического взаимодействия алмазов с реагентами, при котором углерод (алмаз) выступает в роли восстановителя.

Результаты исследования позволяют представить взаимодействие алмаза с окислителями на основе серной кислоты следующими реакциями:



Как известно, углеродным материалам присущи дефекты, обусловленные особенностями строения этих материалов на атомно-молекулярном и надмолекулярном уровнях и влияющие на их электронную структуру и свойства. Такие представления в совокупности с полученными данными дают основание рассматривать поверхность зерен синтетических алмазов как поверхность с надмолекулярной структурой, возникающей в результате химического взаимодействия

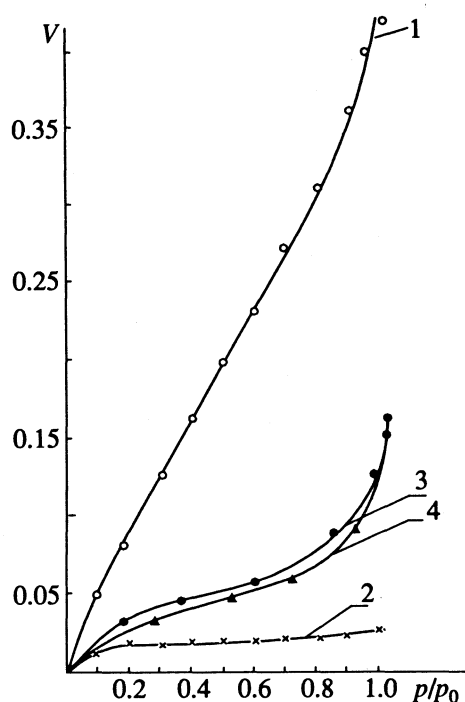


Рис. 5. Изотермы адсорбции азота при 77 К (V , мл/г) на поверхности алмазов АС32, сортированных флотацией на камерный и пенный продукты до (1, 2) и после (3, 4) обработки смесью хромовой и серной кислот.

углерода (алмаза) и прочно связанных с ним металлических включений с реагентами в ходе извлечения и обработки.

Таблица 2. Адсорбционно-структурные характеристики алмазных порошков

Образец	$s_{уд}$, м ² /г	A_m , мл/г	V_p , мл/г	E , Дж/г	C
I'	0.048	0.011	0.015	11.64	202.6
I''	0.076	0.017	0.025	-2.94	46.9
II'	0.100	0.023	0.140	—	—
II''	3.370	0.770	3.000	11.28	2.8
III'	0.160	0.037	0.260	23.70	140.0
III''	12.510	2.900	10.700	29.00	2.5
IV	0.709	0.163	0.915	33.77	62.9
V	0.675	0.155	0.761	56.63	318.7
VI	1.535	0.353	1.438	47.30	73.7
VII	0.94	0.216	0.950	32.74	44.2
VII'	36.50	8.380	29.770	48.70	3.4
VIII	1.434	0.329	1.318	39.82	47.1
IX	28.175	6.472	31.10	103.37	190.9
X	148.5	34.1	6.78	—	-245.1

Обозначения: I' — образец АС32 80/63, режим обработки пенный (I') и пенный с воздействием CrO_3 (I''); II и III — АСМ 60/40 и АСМ 40/28 соответственно, режим синтеза № 1 (') и № 2 (''); IV — АСН 14/10; V — АСН 10/7; VI — АСН 5/3; VII и VII' — АСМ 7/5 и АСМ 7/5, обработанный Cl_2 ; VIII — АСМК 5/3; IX — АСВМ 7/0; X — УДА.

Полученные данные о химии поверхности алмаза свидетельствуют о возможности целенаправленного изменения химического состава поверхности порошков синтетических алмазов.

Учитывая зависимость химического состава поверхности алмазов от воздействия различных химических реагентов, изучение адсорбционных свойств проводили на порошках с нормализованным химическим составом, обеспечивающим минимальное содержание примесей. Получение порошков с такой поверхностью достигали путем их обработки $HClO_4$.

Исследования адсорбционных свойств проведены на порошках синтетических алмазов зернистостью от 1 до 400 мкм, полученных при различных термо-барических условиях синтеза. Изучено также влияние химических и физико-химических воздействий на изменение адсорбционных свойств. В качестве адсорбатов использованы водные растворы и эмульсии гетерополярных (синтетические жирные кислоты ряда C_7-C_9) и аполярных (керосин, декан, циклогексан, ксилол) соединений; азот.

Результаты исследований приведены на рис. 2 - 5 и свидетельствуют о наличии существенной зависимости адсорбционных свойств как от методов получения (синтез, извлечение), так и от целенаправленных химических воздействий. На основании расчета изотерм адсорбции азота на поверхности алмазов различных марок (т.е. полученных в различных ростовых системах и термо-барических условиях синтеза) определен ряд адсорбционно-структурных характеристик, представленных в табл. 2: объем монослоя (A_m), скрытая теплота адсорбции (E), константа уравнения БЭТ (C), объем пор (V_p).

Полученные данные свидетельствуют о многообразии адсорбционных свойств порошков синтетических алмазов, полученных как при различных режимах синтеза и сортировки, так и путем специальных химических воздействий. Выполненный цикл исследований позволяет научно обосновать условия и режимы целенаправленного технологического формирования химического состояния поверхности и адсорбционных свойств алмазных порошков с целью их эффективного использования в хроматографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алешин В.Г., Богатырева Г.П., Богатырев А.А., Крук В.Б. // Сверхтвердые материалы. 1987. № 2. С. 12.
2. Алешин В.Г., Богатырева Г.П., Крук В.Б., Смехнов А.А. // Докл. АН УССР. Сер. А. 1985. № 3. С. 75.
3. Алешин В.Г., Смехнов А.А., Богатырева Г.П., Крук В.Б. Химия поверхности алмаза. Киев: Наук. думка, 1990. 200 с.
4. Новиков Н.В., Алешин В.Г., Богатырева Г.П., Крук В.Б. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 1. С. 118.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 541.181;537

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПИРОГЕННОГО ТИТАНОКРЕМНЕЗЕМА

© 1993 г. Е. Ф. Воронин, В. И. Зарко, Г. М. Козуб, Е. М. Пахлов

Академия наук Украины,
Институт химии поверхности, Киев

Рассмотрена структура и природа активных центров поверхности пирогенного титанокремнезема, полученного путем совместного гидролиза паров SiCl_4 и TiCl_4 в воздушно-водородном пламени. Показано, что при пирогенном синтезе титанокремнезема наблюдается образование титаносилоксановых мостиков, которые стабилизируют структуру диоксида титана (анатаза). Максимальная концентрация связей Si-O-Ti установлена при концентрации TiO_2 , равной 20 масс. %. Существованием титаносилоксановых мостиков объяснено появление на поверхности титанокремнезема новых кислых активных центров, которые оказывают влияние на сорбцию молекул воды.

Пирогенные титанокремнеземы (ТК) получают путем совместного гидролиза паров SiCl_4 и TiCl_4 в воздушно-водородном пламени при температурах ≥ 1300 К. Соотношение кремний-титан (в пересчете на диоксиды кремния и титана) в смешанной системе регулируется составом смеси хлоридов, подаваемых на гидролиз. Выпуск ТК осуществляется на экспериментальном производстве Института химии поверхности АН Украины в г. Калусе (Ивано-Франковская область, Украина).

Цель данной работы – исследование физико-химических свойств пирогенного титанокремнезема; в первую очередь – структуры и природы активных центров поверхности ТК, а также сравнение сорбционной активности пирогенных SiO_2 и ТК. Исследовались промышленные образцы ТК, содержащие 9, 14, 20, 29 и 36 масс. % TiO_2 (их удельная поверхность равна соответственно 215, 137, 70, 60 и 90 $\text{м}^2/\text{г}$), а также образцы пирогенного TiO_2 . Количественный фазовый состав образцов пирогенного TiO_2 по рентгеновским данным приведен ниже:

Образец	1	2	3	4
Анатаз	58	63	71	88
Рутил	42	37	27	12

Для записи ИК-спектров в диапазоне $800 - 1300 \text{ см}^{-1}$ (спектрофотометр UR-20) образцы ТК суспендировали в вазелиновом масле и помещали между стеклами KRS-5. В качестве измеряемой величины была выбрана интегральная характеристика – площадь под контуром полосы поглощения S , которая пропорциональна концентрации вещества [1]. Для нахождения площади S полосы поглощения с максимумами у 960 и 1110 см^{-1} разделяли графически [1, 2].

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-2.0 на фильтро-

ванном K_α -излучении Fe и Cu. В качестве эталона для рентгеновских исследований использовали порошок α -кварца. Измеряли полуширину и интегральную интенсивность линий 101, 200 и 203 анатаза и 110, 220, 211 рутила.

Для выяснения распределения фаз пирогенного TiO_2 по объему частиц применяли метод электронографии при различных ускоряющих напряжениях (U) с использованием электронографа ЭМР-100. Электронограммы образцов TiO_2 (образцы 1 - 4, см. выше) получены при напряжении 25 - 100 кВ как на просвет, так и на отражение. При значениях U порядка 25 кВ зафиксировано наличие фазы анатаза, при $U = 75 - 100$ кВ во всех образцах присутствуют две кристаллические формы TiO_2 – анатаз и рутил. Оценки глубины проникновения электронов показывают, что при напряжении 25 кВ глубина проникновения электронов, испытывающих однократные упругие рассеяния, не должна превышать 70 - 100 Å, а при напряжениях ≥ 75 кВ дифракционную картину формирует весь объем частиц [3].

Рентгенофотоэлектронные спектры получали на спектрометре "Varian IEE-15", использовали K_α -излучение Mg (1254 эВ).

Адсорбционные измерения проводили при 298.0 ± 0.1 К в вакуумной установке с кварцевыми весами Мак-Бена. Перед адсорбцией паров воды исследуемые образцы ТК и пирогенного SiO_2 (аэросил, А-300) вакуумировали при 620 К в течение 4 ч, т.е. в условиях, обеспечивающих удаление основной массы сорбированной воды. В качестве критерия количественной оценки адсорбционной активности были выбраны значения поверхностной концентрации молекул воды в монослое $\alpha_m = a_m/S_{уд}$, определяемой по уравнению БЭТ из изотерм адсорбции. Несмотря на то, что абсолютные значения α_m носят в определенной степени формальный характер, их изменения поз-

воляют выявить особенности процесса адсорбции, обусловленные влиянием химического состава образцов ТК [4].

В ИК-спектрах ТК наряду с известными для чистого кремнезема полосами поглощения 800 и 1110 см⁻¹, характеризующими валентные колебания связи Si—O—Ti, наблюдается также поглощение с максимумом у 950 - 960 см⁻¹, которое является спектральным проявлением связи кремний—кислород в титаносилоксановом звене Si—O—Ti [5]. Этот факт и зависимость количества таких титаносилоксановых мостиков от содержания фазы TiO₂ в ТК (рис. 1) позволил в ряде случаев рассматривать ТК в качестве неорганических титаносилоксановых полимеров.

Изучение структуры пирогенных ТК методом рентгенофазового анализа показало, что кристаллическая фаза TiO₂ образуется в ТК при содержании диоксида титана выше 5 масс. % [6, 7]. Для кристаллического TiO₂ в ТК характерно образование двух кристаллических форм — анатаза и рутила (см. выше), принадлежащих к тетрагональной системе и устойчивых как при низкой, так и при высокой температурах. Наличие связей Si—O—Ti стабилизирует более низкотемпературную форму (анатаз), линии которого регистрируются даже после отжига ТК при 1523 К (при температуре фазового перехода анатаз—рутил ≤1200 К).

Изучение структуры пирогенного TiO₂ показало, что все исследованные образцы двухфазны, т.е. содержат как анатаз, так и рутил, причем поскольку структура рутила проявляется только при высоких напряжениях *U* ядром отдельной частицы является рутил, а оболочкой — анатаз. Образующиеся титаносилоксановые звенья являются частью структурного мотива ТК, в котором кремнекислородный тетраэдр [SiO₄]⁴⁻ и титанокислородный октаэдр [TiO₆]⁸⁻ имеют один общий атом кислорода (рис. 2). Такое строение титаносилоксановых мостиков подтверждается данными, полученными с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Из соотношения интенсивностей линий 2*p* кремния и 2*p*_{3/2} и 2*p*_{1/2} титана для образца ТК, содержащего 37 масс. % TiO₂, следует, что отношение содержания кремния и титана в поверхностном слое толщиной до 30 Å равно 6 : 1.

Спектр 1s-состояния кислорода для этого образца представляет суперпозицию двух полос с отношением 4 : 1 (рис. 3). Тот факт, что соотношение атомов кислорода, принадлежащих к окружению атомов Si и Ti в поверхностном слое, меньше, чем объемное соотношение атомов Si и Ti, указывает на то, что координационное число (КЧ) атомов титана выше, чем атомов кремния, т.е. больше четырех. Для титанильной связи =Ti=O (КЧ = 5) обычно наблюдается характерная

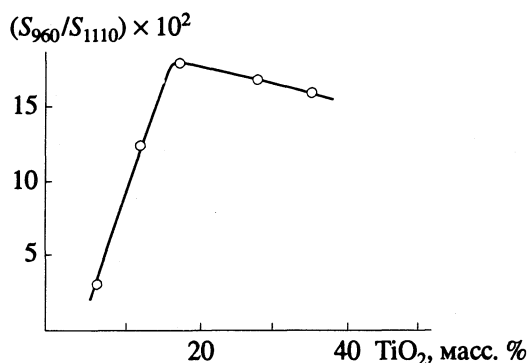


Рис. 1. Соотношение интенсивностей полос поглощения 960 и 1110 см⁻¹ в ИК-спектрах пирогенных титанокремнеземов с различным содержанием диоксида титана.

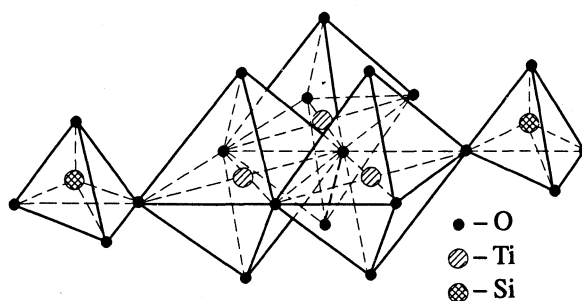
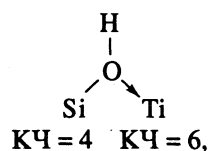


Рис. 2. Схематическое изображение механизма образования титаносилоксановой связи в пирогенном титанокремнеземе.

полоса поглощения в области 750 - 900 см⁻¹ [8], которая в ИК-спектрах ТК не регистрировалась. Следовательно, наиболее вероятным следует считать образование титаносилоксановой связи по следующему механизму:



в результате которого будут возникать значительные локальные возмущения ближайшего кремнийкислородного окружения, что в свою очередь, будет обуславливать появление на поверхности пирогенных ТК новых кислых активных центров, которые будут оказывать влияние на адсорбционные процессы и химические реакции на поверхности ТК.

Действительно, исследование адсорбции паров воды показало, что наблюдаются отличия в процессах сорбции на поверхности пирогенных SiO₂, TiO₂ и ТК. Так, в случае адсорбции паров H₂O на поверхности пирогенных ТК наблюдается синергический эффект, который проявляется в виде значительного увеличения концентрации молекул воды α_m в монослое (рис. 4), причем зависимость сорбционной активности ТК от химическо-

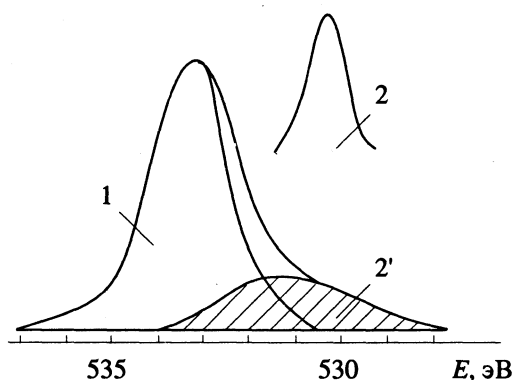


Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные спектры уровней $1s$ кислорода в окружении атомов Si (1) и Ti (2, 2') пирогенного титанокремнезема, содержащего 37 масс. % TiO_2 (1, 2') и пирогенного TiO_2 (2).

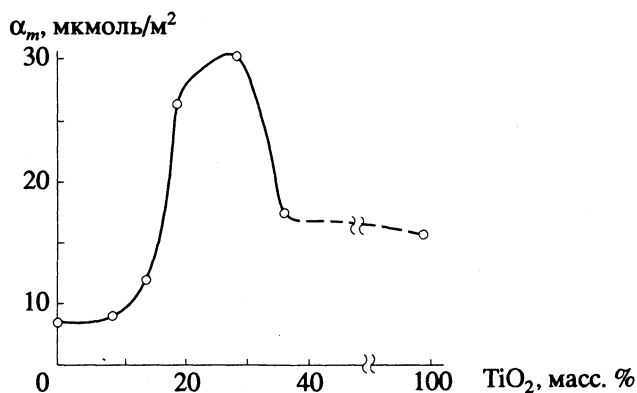


Рис. 4. Изменение концентрации воды в монослое (α_m) в пирогенных SiO_2 , TiO_2 и титанокремнеземе, содержащем различное количество диоксида титана.

го состава носит экстремальный характер и симбатна изменению концентрации связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ в ТК (рис. 1), т.е. можно утверждать, что именно титаносилоксановые мостики обуславливают этот эффект, поскольку для идентичных механических смесей $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ или же ТК, полученных методом молекулярного наслаивания, аналогичный эффект не наблюдается.

Изучение сравнительной реакционной способности силанольных групп пирогенных SiO_2 и ТК показало, что введение в матрицу SiO_2 атомов Ti (или Al) практически не влияет на реакционную способность поверхностных OH-групп, а различия в химических свойствах чистого SiO_2 и смешанных пирогенных систем $\text{SiO}_2-\text{Me}_n\text{O}_m$ обусловлены тем, что поверхностные гетероатомы создают новые активные центры [9].

Учет параметра неоднородности поверхности в уравнении, описывающем кинетику модельной реакции триметилхлорсилана с активными центрами поверхности ТК, показывает, что атомы Ti распределены на поверхности ТК не равномерно, а образуют локальные участки [9].

Ионам Ti и Si, связанным титаносилоксановой связью $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$, свойственно различное координационное окружение, а следовательно, активные центры, образованные в ТК с участием таких связей, отличаются по структуре и кислотности от активных центров индивидуальных оксидов [10]. Сравнительная оценка адсорбционных свойств пирогенных образцов SiO_2 , TiO_2 и ТК (с использованием в качестве адсорбатов циклогексана и бензола) и расчет энтальпии, энтропии и свободной энергии адсорбции паров бензола и циклогексана, проведенный в работе [11], показывают,

что максимальное значение теплоты и энтропии адсорбции наблюдается для ТК, содержащего TiO_2 в некристаллическом состоянии (≤ 5 масс. %).

Таким образом, пирогенный титанокремнезем как непористый высокодисперсный неорганический материал, обладает стабильной в широком интервале температур структурой, специфическими физико-химическими характеристиками и активными центрами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бранд Дж., Элингтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967. 277 с.
2. Новак И. Количественный анализ методом газовой хроматографии. М.: Мир, 1978. 180 с.
3. Дубровина А.Н., Ахтямов Ю.Р., Князев Е.В. и др. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 8. С. 637.
4. Киселев А.В., Королев А.Я., Эльтеков Ю.А. // Коллоид. журн. 1963. Т. 25. № 2. С. 165.
5. Сушко Р.В., Воронин Е.Ф., Чуйко А.А. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 9. С. 2395.
6. Зарко В.И., Гетте А.В., Козуб Г.М. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 2. С. 239.
7. Сушко Р.В., Гетте А.В., Миронюк И.Ф. и др. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 6. С. 1230.
8. Варшал В.Г., Бобров А.В., Маврин Б.Н. и др. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. № 2. С. 374.
9. Пахлов Е.М., Воронин Е.Ф., Богилло В.И., Чуйко А.А. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1989. № 8. С. 50.
10. Зарко В.И., Козуб Г.М., Сивалов Е.Г. и др. // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 11. С. 1144.
11. Лысюк Л.С., Зарко В.И., Огенко В.М. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1988. № 5. С. 55.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ. АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 541.128:537

ВЛИЯНИЕ СОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА

© 1993 г. В. И. Зарко, Г. М. Козуб

Академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Показано, что значение диэлектрической проницаемости кремнеземного каркаса пирогенного кремнезема равно в зависимости от величины удельной поверхности 2.4 - 3.4, т.е. меньше, чем величина диэлектрической проницаемости плавленного кварца (3.8), а при сорбции воды на поверхности пирогенного SiO₂ образование сплошного слоя не наблюдается вплоть до содержания воды ≤32%.

Диэлектрическая проницаемость (ϵ') и диэлектрические потери (ϵ'') пирогенного кремнезема в значительной степени зависят от степени гидратации его поверхности. В данной работе исследована диэлектрическая проницаемость глобул ($\epsilon'_{\text{гб}}$) дегидратированного пирогенного кремнезема (аэросил, ГОСТ 14922-77) и влияние степени гидратации на диэлектрические характеристики системы пирогенный диоксид кремния-вода.

Диэлектрические параметры измеряли диэлектрическим Ш2-5 на фиксированных частотах 0.1; 1.0 и 10 МГц. Исходные образцы аэросила (пресованные таблетки с плотностью 0.4 - 0.9 г/см³) прокаливали на воздухе при $T \leq 1100$ К в течение 3 - 6 ч. По данным [1, 2], при таких температурах образцы SiO₂ полностью дегидратированы, а содержание гидроксильных групп на поверхности глобул составляет менее одной на 1 нм².

Диэлектрическая проницаемость кремнеземного каркаса рассматривалась в приближении, что ϵ' определяется глобулами кремнезема и тепловой поляризацией поверхностных ОН-групп. Вклад ОН-групп в удельную поляризацию вычисляли, предположив, что поверхностная ОН-группа - это свободно вращающийся вокруг связи Si-O диполь, а все связи Si-O случайным образом ориентированы в пространстве. Расчет $\epsilon'_{\text{гб}}$ глобул пирогенного кремнезема основывался на применении формулы для вычисления эффективной диэлектрической проницаемости порошка, состоящего из сферических частиц [3]:

$$\epsilon'_{\text{гб}} = 1 + [3(\epsilon'_n - 1)]/[1 - \epsilon'_n + (\epsilon'_n + 2)\rho/\rho_0],$$

где ϵ'_n - диэлектрическая проницаемость измеряемого образца без вклада от тепловой поляри-

Таблица 1. Характеристики исследованных образцов пирогенного SiO₂

$T_{\text{прок}}, \text{К}$	$\rho, \text{г/см}^3$	ϵ'_{min}	$T_{\text{min}}, \text{К}$	ϵ'_n	$\epsilon'_{\text{гб}}$	$T_{\text{прок}}, \text{К}$	$\rho, \text{г/см}^3$	ϵ'_{min}	$T_{\text{min}}, \text{К}$	ϵ'_n	$\epsilon'_{\text{гб}}$
$S_{\text{уд}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$						$S_{\text{уд}} = 175 \text{ м}^2/\text{г}$					
1070	0.6060	1.353	433	1.308	2.531	1070	0.6355	1.480	353	1.443	3.412
		1.354		1.309	2.537			1.459		1.423	3.241
		1.369		1.323	2.639			1.467		1.431	3.305
1070	0.7350	1.419	413	1.360	2.414	1070	0.6476	1.386	353	1.351	2.655
		1.421		1.361	2.424			1.387		1.352	2.661
		1.414		1.355	2.389			1.373		1.338	2.573
970	0.7940	1.479	463	1.340	2.435	1070	0.6768	1.398	333	1.359	2.594
		1.492		1.409	2.494			1.424		1.384	2.753
		1.475		1.393	2.417			1.412		1.372	2.679
820	0.3660	1.199	423	1.156	2.265						
		1.199		1.156	2.265						
		1.219		1.175	2.489						

Примечание. Значения ϵ'_{min} , ϵ'_n , $\epsilon'_{\text{гб}}$ приведены для частот 0.1; 1.0 и 10 МГц.

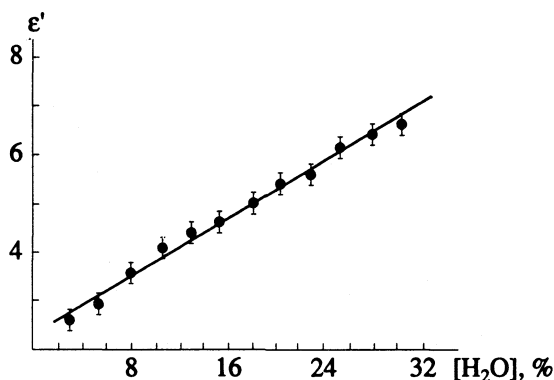


Рис. 1. Диэлектрическая изотерма сорбции воды на поверхности пирогенного кремнезема (А-300) при 298 ± 2 К на частоте 3 МГц.

зации ОН-групп [4]; ρ – плотность образца (г/см^3); ρ_0 – плотность глобул кремнезема ($\rho_0 = 2.2 \text{ г/см}^3$).

Для вычисления диэлектрической проницаемости глобул (без вклада от ОН-групп) использовали значения ϵ' образцов в области минимума ($\epsilon'_{\min}$ в табл. 1) на температурной зависимости $\epsilon' = f(T)$. Вычисленные таким образом значения диэлектрической проницаемости кремнеземного каркаса составляют в зависимости от величины удельной поверхности $\epsilon'_{\text{тв}} = 2.4 - 3.4$ (см. табл. 1), т.е. меньше, чем ϵ' плавленного кварца (3.8).

Исследование влияния степени гидратации поверхности пирогенного кремнезема на его диэлектрические характеристики показало, что

диэлектрическая изотерма системы $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ линейна (с вероятностью 0.98, рис. 1)¹ вплоть до содержания воды $\leq 32\%$, что указывает на отсутствие образования на его поверхности сплошного слоя [5, 6]. Расчет значений диэлектрической проницаемости отдельных кластеров воды в приближении формулы Бруггемана [7] дает для таких покрытий значения $\epsilon'_{\text{H}_2\text{O}} \leq 25$, а оценка количества молекул воды в отдельном кластере ≤ 35 (при условии их равномерного расположения на поверхности пирогенного кремнезема).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чуйко А.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1987. Т. 23. № 2. С. 597.
2. Айлер Р. Химия кремнезема. Ч. 1, 2. М.: Мир, 1982. 1128 с.
3. Smith R.S. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. No. 7. P. 824.
4. Кравчук О.В., Зарко В.И., Чуйко А.А. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1991. Т. 27. № 1. С. 46.
5. Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: Наук. думка, 1977. 231 с.
6. Iwaki T., Morimoto T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1987. V. 83. P. 957.
7. Деревянко А.И., Куриленко О.Д. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. № 2. С. 206.

¹ Сорбцию воды (дистиллят) проводили на таблетированные ($p \approx 3 \times 10^3$ кПа) образцы (диаметр таблеток 30 мм, толщина 2 - 5 мм). Исследования диэлектрических характеристик проводили на измерителе добротности ВМ-560 ("Tesla") с помощью стандартной ячейки ЯД-4 для измерения диэлектрических свойств твердых тел.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 541.183.5:549.67

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ Na, H-Y В ПРОЦЕССЕ АДсорбЦИИ-ДЕсорбЦИИ ХЛОРИДА ВОДОРОДА

© 1993 г. Т. А. Верещагина, А. Г. Аншиц

Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт химии природного органического сырья, Красноярск

Методами ЯМР ^{27}Al , РФА и термопрограммированной десорбции HCl проведено исследование эволюции структуры и адсорбционных свойств цеолитов Na, H-Y с различным содержанием Al и Na в процессе адсорбции-десорбции HCl. Обнаружены три формы адсорбции HCl – необратимая, связанная с химическим взаимодействием хлорида водорода с частицами внекаркасного Al, катионами Na^+ и атомами Al каркаса; обратимая прочносвязанная ($T_{\text{max}} = 180 - 200^\circ\text{C}$), количество которой коррелирует с содержанием натрия в структуре цеолита; обратимая слабосвязанная ($T_{\text{max}} = 70 - 80^\circ\text{C}$), количество которой коррелирует с содержанием Al в цеолитном каркасе. Изучены изотермы и определена изостерическая теплота адсорбции HCl на цеолите Na, H-Y с модулем 22. Установлена форма изотерм, типичная для микропористых адсорбентов со сравнительно невысоким содержанием центров специфического связывания HCl (на это указывают также низкое значение изостерической теплоты адсорбции HCl, равное 4.5 ккал/моль, и наличие одной слабосвязанной формы адсорбции HCl с $T_{\text{max}} = 70 - 80^\circ\text{C}$).

Одной из проблем, которые возникают при разработке цеолитных адсорбентов для извлечения вредных примесей, является повышение устойчивости их структуры к воздействию агрессивных газов в процессе многоциклового адсорбционно-десорбционной обработки. Так, молекулы, проявляющие ярко выраженные кислотные свойства, в частности, галогенводороды и галогениды неметаллов, могут вызвать необратимые изменения в структуре цеолита, сопровождающиеся в ряде случаев аморфизацией цеолита и, как следствие, ухудшением его адсорбционной способности [1 - 3]. Чтобы исключить протекание деструктивных процессов под действием кислотных газов, целесообразно использовать высокомодульные образцы цеолитов, отличающиеся низким содержанием атомов Al в каркасе.

Содержание Al в каркасе цеолита можно изменять как при кристаллизации водных силикаалюмогелей в ходе первичного синтеза [4], так и при химическом модифицировании продуктов кристаллизации с использованием различных деалюминирующих агентов – SiCl_4 [3], H_4EDTA [5], $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [6] и других. Деалюминирование дает гораздо более широкие изменения состава цеолитного каркаса по сравнению с первичным синтезом. Однако в процессе деалюминирования может также меняться пористая структура, природа и локализация адсорбционных центров [7, 8], что оказывает влияние на величину адсорбционной емкости цеолита и прочность связывания адсорбируемых молекул. В связи с этим представляет интерес проследить за изменениями в структуре и

сопоставить адсорбционные свойства высокомодульных цеолитов, полученных в результате различных деалюминирующих обработок, в процессе адсорбции-десорбции кислотных газов.

Данная работа посвящена изучению эволюции структуры и адсорбционных свойств цеолитов Na, H-Y, полученных деалюминированием с помощью SiCl_4 и H_4EDTA , в многоцикловом процессе адсорбции-десорбции HCl. Выбор объектов исследования был обусловлен практической необходимостью решения проблемы извлечения хлорида водорода из отходящих газов производства полупроводников кремния и вторичного использования водорода в технологическом цикле получения поликремния. Кроме того, цеолиты со структурой фожазита обладают максимальным адсорбционным объемом среди известных цеолитов, в связи с чем разработка адсорбента на их основе может оказаться весьма перспективной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокомодульные цеолиты Na, H-Y получали деалюминированием исходного цеолита NaY с модулем 4.6 (т.е. отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равно 4.6) производства ГОЗ ВНИИ НП с помощью SiCl_4 по методу Байера [3] и H_4EDTA по методу Керра [5]. Содержание натрия в образцах (N_{Na}) определяли по методике, описанной в работе [8].

Динамическую емкость цеолитов по HCl определяли пропусканием газовой смеси, содержащей 1.3 - 3.6 об. % HCl в гелии, через неподвижный

Таблица 1. Адсорбционные свойства цеолитов Na, H-Y (ммоль/г) в многоцикловом процессе адсорбции–десорбции HCl при $T_{\text{адс}} = 20^\circ\text{C}$ и $T_{\text{дес}} = 300^\circ\text{C}$

Образец	N_{Na}	Al_k^+	$\text{Al}_{\text{вк}}^0$	$n = 1$	$n = 5$	$n = 10$
Исходный образец						
NaY-4.6	57	60	*	5.1–3.1	3.5–2.8	3.3–2.6
Обработка H_4EDTA						
NaY-4.4	50	60	*	3.6–2.8	3.5–2.0	3.0–2.2
NaY-4.8	41	57	*	3.1–2.6	2.6–2.1	2.6–1.9
Обработка SiCl_4						
Y-17	5	20	6	1.3–0.7	0.8–0.5	0.7–0.5
Y-22	11	15	5	1.4–0.7	1.0–0.6	0.8–0.8
Y-72	4	5	2	1.9–0.3	0.6–0.3	0.4–0.3
Y-100	2	4	1	0.3–0.2	0.3–0.3	
Y-200	2	<2	<1	0.1–0.1	0.1–0.1	

Примечание. Для исходного образца приведены паспортные данные. Звездочкой отмечены случаи, когда сигнал не детектируется. Содержание Na и Al в образцах выражено количеством атомов на элементарную ячейку. Символом n обозначен номер цикла адсорбции–десорбции.

слой дегидратированного адсорбента с объемной скоростью 40 - 130 см³/мин в интервале температур от –30 до 20°C и давлении на входе в адсорбер 1.4 - 9.0 атм. Контроль состава газовой смеси до и после адсорбера осуществляли хроматографически. Адсорбент считали насыщенным после выравнивания входной и выходной концентрации. Термопрограммированную десорбцию (ТПД) осуществляли при нагреве цеолита от комнатной температуры до 300°C со скоростью подъема температуры 10 град/мин. Спектры ТПД регистрировали с помощью детектора по теплопроводности.

Спектры ЯМР на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si снимали¹ при вращении образца под магическим углом на импульсном ЯМР-спектрометре “Bruker СХР-300” при 78.18 и 59.60 мГц соответственно. Частота вращения 3.0 - 3.5 кГц. Химические сдвиги для ^{27}Al приведены относительно внешнего эталона $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Содержание Al в каркасе (Al_k^+) рассчитывали по данным ЯМР ^{29}Si как в работе [9], а по данным ЯМР ^{27}Al оценивали содержание внекаркасного Al в октаэдрической координации – $\text{Al}_{\text{вк}}^0$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Детальное исследование природы и локализации внекаркасных катионов в структуре цеолитов Na, H-Y с различным модулем полученных

деалюминированием SiCl_4 и H_4EDTA , было проведено нами ранее [7, 8]. Методами химического анализа, ЯМР ^{29}Si и ^{27}Al с вращением образца под магическим углом и расчета карт электронной плотности по данным порошковой рентгенографии установлено, что деалюминирование SiCl_4 сопровождается замещением катионов Na^+ в структуре цеолита на частицы, содержащие атомы Al, максимальное количество которых регистрируется при промежуточных степенях деалюминирования. Напротив, после обработки H_4EDTA состав катионов практически не меняется и по-прежнему представлен катионами Na^+ . Локализация внекаркасного Al и катионов Na^+ может осуществляться в больших полостях, но в основном происходит в содалитовых ячейках и гексагональных призмах структуры цеолита, недоступных для молекул HCl ($D_{\text{кин}} = 3.2 \text{ \AA}$) из-за малого размера входного шестичленного “окна”, равного 2.3 Å. Тем не менее, нельзя полностью исключить влияние этих катионов на прочность связывания молекул HCl в процессе адсорбции.

Действительно, результаты измерения адсорбционной и десорбционной емкости цеолитов Na, H-Y в отношении HCl при многократном повторении цикла адсорбции–десорбции (табл. 1) показали, что почти все образцы, за исключением наиболее высокомолекулярных (Y-100 и Y-200), характеризуются наличием необратимой формы адсорбции HCl и снижением адсорбционной емкости при переходе от цикла к циклу. Кроме того, уменьшение величины адсорбции HCl наблюдается при увеличении модуля цеолита, что, очевидно, связано с понижением сродства цеолита к полярным молекулам в результате деалюминирования. Аналогичные результаты были получены авторами работ [10, 11], которые также отмечают резкое снижение адсорбционной емкости деалюминированных цеолитов в отношении H_2O .

Для выяснения причин снижения адсорбционной емкости цеолитов Na, H-Y в многоцикловом процессе адсорбции–десорбции были сопоставлены дифрактограммы, а также спектры термопрограммированной десорбции HCl и ЯМР ^{27}Al исследованных образцов до и после многоциклового обработки HCl. Так, в случае исходного образца NaY-4.6 на дифрактограмме после 10 циклов адсорбции–десорбции наблюдается уширение и снижение интенсивности рефлексов. В спектре ЯМР ^{27}Al этого образца линия тетраэдрического алюминиевого каркаса также уширяется, а у основания спектра появляется широкая линия, относящаяся к внекаркасному Al в сильно искаженном окружении. Это указывает на то, что в цеолите под действием HCl протекает процесс выхода алюминия из каркаса и образования в нем дефектов, искажающих ближайшее окружение алюминия в цеолите. Рассчитанная величина параметра элементарной ячейки a_0 для NaY-4.6 до и после десяти циклов адсорбции–десорбции при-

¹ Авторы выражают благодарность сотруднику Института катализа СО РАН О.Б. Лапиной за съемку спектров ЯМР ^{27}Al и ^{29}Si .

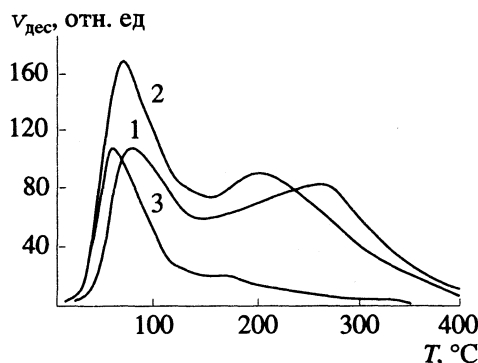


Рис. 1. Спектры термопрограммированной десорбции (v – скорость десорбции) HCl для исходного образца NaY-4.6 (1) и образцов NaY-4.8 (2) и Y-22 (3).

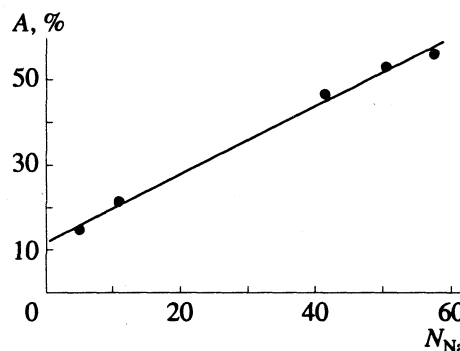


Рис. 2. Зависимость доли прочносвязанной формы адсорбции HCl с $T_{\max} = 180 - 200^\circ\text{C}$ от содержания натрия N_{Na} (атомов в элементарной ячейке) в цеолитах Na, H-Y.

мерно одинакова для обоих образцов, что согласуется с предположением об образовании алюминиевых вакансий в каркасе типа $\text{Si}(\text{OH})_4$, существенно не изменяющих расстояние Т–О–Т в цеолите.

В спектре ТПД хлорида водорода для цеолита NaY-4.6 после одного цикла адсорбции можно различить два широких перекрывающихся пика – низкотемпературный с $T_{\max}$ в области $70 - 80^\circ\text{C}$ и высокотемпературный с $T_{\max}$ в интервале $230 - 250^\circ\text{C}$ (рис. 1, кривая 1). С увеличением числа адсорбционных циклов изменяется соотношение интенсивностей и форма двух пиков. Если сначала интенсивности двух пиков примерно одинаковы, то после пятого цикла интенсивность низкотемпературного пика повышается, а затем, после десятого цикла адсорбции HCl, снижается снова.

В спектрах ТПД хлорида водорода для цеолитов NaY-4.4 и NaY-4.8, как и в случае NaY-4.6, присутствуют два пика, что свидетельствует о наличии двух форм адсорбции HCl – прочносвязанной с $T_{\max} = 180 - 200^\circ\text{C}$ и слабосвязанной с $T_{\max} = 70 - 80^\circ\text{C}$ (рис. 1, кривая 2). Вместе с тем, сравнительно малая ширина и высокая интенсивность низкотемпературного пика указывают на повышение однородности центров слабого связывания HCl после обработки цеолита H_4EDTA . Воздействие HCl на структуру этих образцов также приводит к уменьшению количества адсорбированного HCl, причем сначала падает число центров прочного связывания HCl, а затем, после десятого цикла, снижается и доля слабосвязанного HCl. В спектрах ТПД хлорида водорода образцов, полученных с помощью SiCl_4 , присутствует преимущественно один низкотемпературный пик, интенсивность которого практически не меняется на протяжении многоциклового процесса адсорбции–десорбции HCl (рис. 1, кривая 3). Сопоставление относительной доли высокотемпературного пика в спектрах ТПД для различных образцов цеолитов Na, H-Y показало, что количество обратимой прочносвязанной формы адсорбции HCl

коррелирует с содержанием ионов Na^+ в структуре цеолита (рис. 2).

Таким образом, на основании представленных данных можно утверждать, что в образовании необратимой и прочносвязанной форм адсорбции HCl участвуют катионы Na^+ . Очевидно, катионы, локализующиеся в большой полости структуры цеолита, взаимодействуют с HCl в первую очередь с образованием кластеров Na^+Cl^- , которые, как показано в работе [1], мигрируют на поверхность зерен цеолита с образованием кристаллической фазы. Экстремальный характер зависимости количества слабосвязанной формы адсорбции HCl от продолжительности адсорбционно-десорбционного процесса, наблюдаемый также авторами [1], связан, по-видимому, с миграцией ионных пар Na^+Cl^- , изменяющих полярное окружение слабосвязанных молекул HCl. Кластеры Na^+Cl^- могут также окклюдироваться внутри больших полостей, изменяя тем самым свободный объем цеолита, что в свою очередь может являться причиной снижения адсорбционной емкости цеолита и, как в случае исходного цеолита NaY-4.6, уширения и падения интенсивности рефлексов на дифрактограмме образца после десяти адсорбционно-десорбционных циклов. Катионы Na^+ , расположенные в недоступных для молекул HCl содалитовых ячейках и гексагональных призмах структуры цеолита, скорее всего, отвечают за образование обратимой прочносвязанной формы адсорбции HCl. Возможность такого взаимодействия была показана в работе [12] при изучении центров локализации адсорбированных молекул SO_2 на цеолитах Y.

Анализ спектров ЯМР ^{27}Al высокомолекулярных образцов Y-17, Y-22 и Y-72 до и после многоциклового воздействия HCl показал, что в образовании необратимой формы адсорбции HCl на этих цеолитах принимает участие и внекаркасный Al. Так, наиболее заметные изменения в спектрах ЯМР ^{27}Al наблюдаются в случае образца Y-72, характеризующегося максимальной долей не-

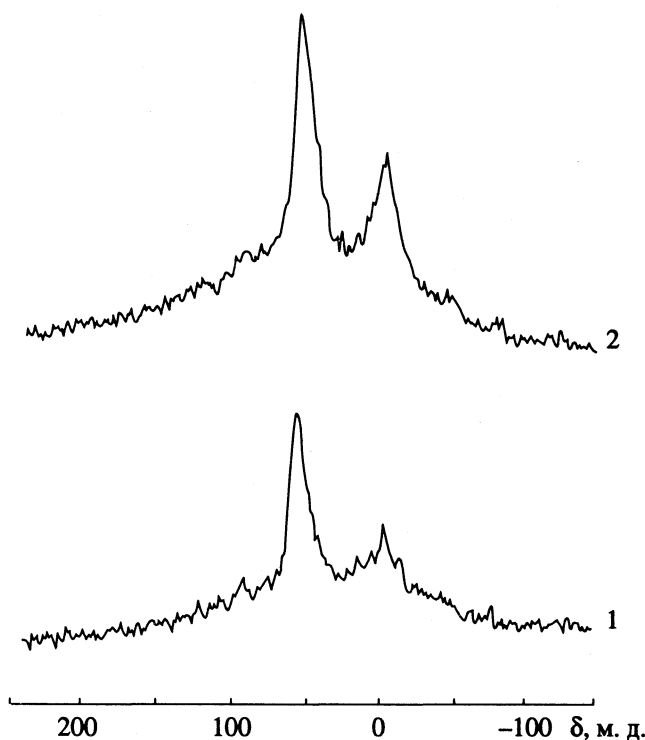


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{27}Al для цеолита Y-72 до обработки HCl (1) и после десяти циклов адсорбции-десорбции HCl (2).

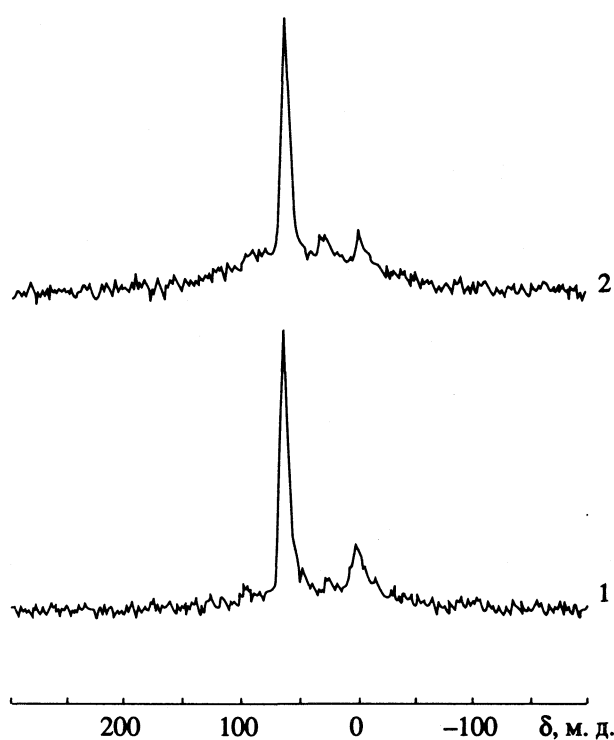


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{27}Al для цеолита Y-22 до обработки HCl (1) и после десяти циклов адсорбции-десорбции HCl (2).

обратимо связанного HCl (табл. 1, рис. 3). Алюминий в этом образце присутствует в трех формах: около 1/4 от общего количества Al в виде тетраэдрического Al каркаса ($\delta = 58.0$ м. д.); около 1/8 – в виде октаэдрического внекаркасного Al ($\delta = -1.2$ м. д.) и более 1/2 – в виде аморфного Al, проявляющегося широким сигналом с максимумом в области 50 - 60 м. д. Обработка цеолита HCl сохраняет долю $\text{Al}_\text{к}^\text{T}$, но увеличивает долю $\text{Al}_\text{вк}^\circ$. Измерение спектра ЯМР ^{27}Al для AlCl_3 показало, что величина химического сдвига этого соединения (-2.0 м. д.) в пределах ошибки эксперимента совпадает со значением для $\text{Al}_\text{вк}^\circ$, возрастающего после обработки HCl. В спектре ЯМР ^{27}Al

образца Y-17, в котором также присутствует значительная доля аморфного алюминия, наблюдаются аналогичные изменения. В случае образца Y-22 (рис. 4), содержащего только $\text{Al}_\text{к}^\text{T}$ и $\text{Al}_\text{вк}^\circ$, интенсивность сигнала $\text{Al}_\text{вк}^\circ$ уменьшается, но одновременно появляется еще одна линия внекаркасного Al в области 30 м. д., относящаяся к внекаркасному Al в пентакоординированном состоянии [13].

Для определения адсорбционных характеристик высокомолекулярных цеолитов Na, H-Y в неизобарном процессе были измерены изотермы адсорбции HCl и проведена оценка теплоты адсорбции HCl на образце Y-22, прошедшем предварительную обработку HCl (рис. 5). Из приведенных изотерм видно, что повышение парциального давления HCl от 20 ($p/p_s = 2.6 \times 10^{-3}$) до 200 Торр ($p/p_s = 2.6 \times 10^{-2}$) при -30°C приводит к возрастанию адсорбционной емкости цеолита примерно от 1.5 до 4 ммоль/г. Последняя величина соответствует заполнению больших полостей примерно наполовину, что может быть обусловлено блокированием пор цеолита продуктами взаимодействия HCl с внекаркасным Al. Кроме того, заполнение свободного объема пор протекает постепенно, что характерно для адсорбентов с низким содержанием сильных адсорбционных центров. На это также указывает и небольшая

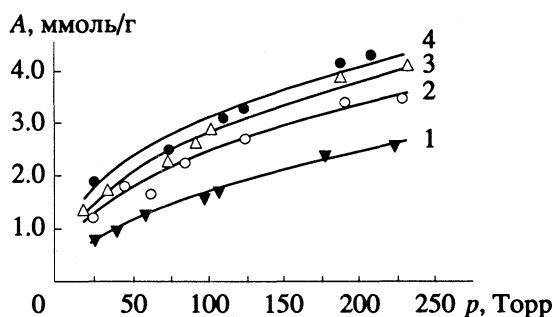


Рис. 5. Изотермы адсорбции HCl на цеолите Y-22 при 20 (1), -10 (2), -20 (3) и -30°C (4).

величина изостерической теплоты адсорбции, равная 4.5 ккал/моль для $A = 2$ ммоль/г.

Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют выделить три формы адсорбции HCl на цеолитах Na, H-Y, полученных действием SiCl_4 и H_4EDTA , – необратимая, связанная с химическим взаимодействием молекул HCl с частицами внекаркасного Al, катионами Na^+ и атомами алюминия каркаса; обратимая прочно-связанная ($T_{\text{max}} = 180 - 200^\circ\text{C}$), количество которой коррелирует с содержанием катионов Na^+ в структуре цеолита; обратимая слабосвязанная ($T_{\text{max}} = 70 - 80^\circ\text{C}$), количество которой коррелирует с содержанием алюминия в каркасе цеолита. Для высокомолекулярных цеолитов Na, H-Y, полученных с помощью SiCl_4 , характерна одна слабосвязанная форма адсорбции HCl, высокая адсорбционная емкость в отношении HCl и стабильность в многоцикловом неизобарном адсорбционно-десорбционном процессе, что является предпосылкой для их применения в промышленных процессах адсорбционной очистки газов от хлорида водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barrer R.M., Kanellopoulos A.G. // Chem. Soc. 1970. No. 5. P. 765.
2. Анишиц А.Г., Куртеева Л.И., Кирик С.Д. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 12. С. 45.
3. Beyer H.K., Belenykaja I.M., Hange F. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1985. V. 81. No. 11. P. 2889.
4. Барпер Р. Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 1985. 420 с.
5. Kerr J.T. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. No. 7. P. 2594.
6. Garralon G., Fornes V., Corma A. // Zeolites. 1988. V. 8. No. 7. P. 268.
7. Верецагина Т.А., Кирик С.Д., Дубкова С.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. С. 1729.
8. Верецагина Т.А., Кирик С.Д., Верецагин С.Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 5. С. 967.
9. Engelhardt G., Lohse U., Lippmaa E. et. al. // Z. Anorg. all. Chem. 1982. B. 482. No. 1. S. 49.
10. Клячко А.Л., Капустин Г.И., Кутателадзе Г.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 6. С. 1214.
11. Chen N.J. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. No. 1. P. 60.
12. Anshits A.G., Kirik S.D., Dubkov A.A. // Proc. of VIII Sov. - Fren. Sem. Catal. Novosibirsk. 1990, June 18 - 21, 1990. P. 12.
13. Gilson J.P., Edwards G.C., Peters A.W. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. No. 1. P. 91.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА
ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 543.422:541.183

ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОТНЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ВВЕДЕНИИ
НЕКОТОРЫХ КАТИОНОВ

© 1993 г. О. Е. Лебедева*, К. А. Искакова*, Ж. Н. Есенгулов*,
А. Г. Сармурзина*, Е. В. Лунина**

*Казахский государственный университет им. Аль-Фараби, Химический факультет, Алма-Ата

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

Проведено сопоставление каталитической активности образцов оксида алюминия, модифицированного ионами меди, цинка, кадмия и олова в реакциях дегидратации этанола, циклогексанола и изопропанола с концентрацией координационно-ненасыщенных ионов Al^{3+} . Показано, что введение ионов меди существенно снижает дегидратирующую активность и льюисовскую кислотность оксида алюминия, ионы цинка, кадмия и олова слабо влияют на каталитические и кислотные свойства Al_2O_3 .

Исследование и сопоставление влияния различных модифицирующих добавок на кислотные и каталитические свойства оксида алюминия представляют значительный интерес. Для этих целей применяют, как правило, определенные реакции-тесты, одной из которых является дегидратация спиртов (изопропанола, бутанола и др.) [1, 2]. В задачу настоящей работы входило изучение влияния некоторых катионов на каталитическую активность в дегидратации спиртов и на льюисовскую кислотность оксида алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы катализаторов, приготовленные по стандартным методикам путем пропитки оксида алюминия ($\gamma-Al_2O_3$) растворами соответствующих солей. Модифицирующими добавками служили ионы меди, цинка, кадмия и олова. Концентрацию меди варьировали в интервале $(0.08 - 27.0) \times 10^{17}$ ион/м², остальных добавок — $(0.5 - 2.0) \times 10^{17}$ ион/м².

Каталитическую активность изучали на примере реакций дегидратации изопропанола, этанола и циклогексанола. Реакции проводили в проточной каталитической установке (в условиях микропотока). Перед опытом катализаторы прокаливали при 720 К на воздухе (1.5 - 2 ч), затем в токе сухого гелия (0.5 ч). Конверсия этанола осуществлялась при 610 К, циклогексанола — при 440 К, изопропанола — при 490 К. Анализ продуктов выполняли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Льюисовскую кислотность образцов находили с помощью предложенного ранее метода определения концентрации координационно-ненасыщенных ионов алюминия на поверхности оксида

алюминия и алюмосодержащих систем [3]. Метод основан на образовании парамагнитного комплекса антрахинона с координационно-ненасыщенными ионами алюминия. Антрахинон адсорбировали из паров на поверхность образцов после их предварительной термообработки (720 К, 2 ч на воздухе, 2 ч в вакууме 10^{-3} Па). Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре типа РЭ-1306.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что чистый оксид алюминия (модификации η -, $\gamma-Al_2O_3$) проявляет высокую активность в дегидратации спиртов [4]. В условиях эксперимента, выбранных в настоящей работе, степень превращения этанола, циклогексанола и изопропанола в присутствии $\gamma-Al_2O_3$ составляет 80 - 90%. Введение цинка и кадмия в концентрациях 0.5×10^{17} ион/м² практически не оказывает влияния на дегидратирующую способность оксида алюминия (табл. 1). Введение олова (в том же количестве) слабо понижает активность образца в конверсии этанола, однако на степень превращения циклогексанола не влияет. Повышение концентрации цинка и кадмия в 2 раза не вызывает изменений каталитической активности. Лишь при четырехкратном увеличении концентрации введенного кадмия проявляется его воздействие на каталитические свойства системы. В наибольшей степени это влияет на степень превращения этанола, которая уменьшается на 15%.

Иначе обстоит дело в случае модифицирования оксида алюминия ионами меди: даже очень малые их концентрации вызывают уменьшение дегидратирующей активности образца, а при со-

держании меди 0.5×10^{17} ион/м² степень превращения спиртов не превышает 10% (табл. 1).

Наиболее подробно каталитическая активность алюмомедных образцов изучена на примере конверсии этанола. Из данных табл. 1 видно, что при повышении концентрации меди до 2×10^{17} ион/м² наблюдается некоторое увеличение степени превращения этанола по сравнению с предыдущим образцом. Необходимо отметить, что это связано с изменением направления процесса: дегидратация практически полностью подавляется, однако происходит дегидрирование этанола. Проявление дегидрирующей функции совпадает с началом формирования фазы оксида меди, которая фиксируется как с помощью рентгенофазового анализа, так и методом ЭПР.

Полученные результаты свидетельствуют об аномальном характере влияния ионов меди на дегидратирующую активность оксида алюминия. Представляло интерес сопоставить эти данные с кислотностью поверхности изученных образцов.

Концентрацию льюисовских кислотных центров — координационно-ненасыщенных ионов Al^{3+} определяли по концентрации парамагнитных донорно-акцепторных комплексов антрахинона с такими центрами. Природа центра данным методом устанавливается однозначно — на основании анализа сверхтонкой структуры (СТС) спектров ЭПР, обусловленной взаимодействием с ядрами атомов алюминия. В случае оксида алюминия (η -, γ - Al_2O_3) СТС спектра отвечает взаимодействию молекулы антрахинона с двумя ионами алюминия [3].

Влияние добавок олова на акцепторные свойства поверхности оксида алюминия изучено ранее [5]. Установлено, что присутствие олова не оказывает существенного влияния на формирование льюисовских кислотных центров при дегидроксилировании катализатора. Оказалось, что введение цинка и кадмия также не приводит к изменению величины льюисовской кислотности образцов (табл. 1). В то же время в алюмомедных образцах концентрация координационно-ненасыщенных ионов алюминия заметно ниже, чем в исходном оксиде алюминия (табл. 1).

Таким образом, наблюдается корреляция активности катализаторов в превращении спиртов и их кислотности: модифицирование оксида алюминия ионами цинка, кадмия и олова не влияет или слабо влияет на дегидратирующую активность и льюисовскую кислотность образцов, тогда как введение ионов меди приводит к резкому уменьшению активности и понижению кислотности.

В чем причина уменьшения кислотности оксида алюминия, модифицированного ионами меди? В работе [6] предложено несколько объяснений действия ионов меди и хрома на активность оксида алюминия в конверсии изопропанола. Ав-

Таблица 1. Каталитическая активность и льюисовская кислотность образцов оксида алюминия, модифицированного ионами металлов (Me)

Me	$N \times 10^{-17}$	η_1	η_2	η_3	$N' \times 10^{-17}$
—	—	80	95	93	3.2
Cd	0.50	80	91	—	3.2
Zn	0.50	77	99	90	3.1
Sn	0.50	72	96	—	—
Cu	0.08	69	75	82	3.2
Cu	0.14	38	30	10	0.7
Cu	0.50	10	5	—	—
Cu	5.40	40	—	—	0.3
Cu	27.0	40	—	—	<0.1

Обозначения: N — концентрация модифицирующей добавки, ион/м²; η_1 , η_2 и η_3 — степень превращения этанола, циклогексанола и изопропанола соответственно, %; N' — концентрация координационно-ненасыщенных ионов Al^{3+} , ион/м².

торы предполагают, что при введении добавок возможны экранирование центров поверхности носителя, образование новых фаз, имеющих иные, чем носитель, кислотно-основные свойства, а также увеличение электронной плотности на катионе алюминия в результате взаимодействия с ионами меди или хрома. Вполне вероятно, что при содержании модифицирующего катиона, достигающем нескольких массовых процентов, могут реализоваться первые два предположения: экранирование координационно-ненасыщенных ионов алюминия фазой оксида меди либо образование алюмината меди. Напомним, однако, что влияние меди на кислотные и каталитические свойства проявляется уже при малых (<0.1 масс. %) содержаниях в образце. По-видимому, имеет место специфичное взаимодействие ионов меди с поверхностью оксида алюминия.

Существует несколько моделей поверхности оксида алюминия. Наиболее распространена модель Кнозингера [7], согласно которой кислотность поверхности зависит от структуры кристаллографической грани, а максимальной кислотностью обладает грань (111)А. На этой грани в результате дегидроксилирования возникают регулярно расположенные трехкоординированные ионы Al^{3+} . Следует отметить, что с представлениями модели Кнозингера о регулярном расположении координационно-ненасыщенных ионов алюминия согласуется характер взаимодействия антрахинона с поверхностью γ - Al_2O_3 : СТС спектра ЭПР отвечает взаимодействию молекулы антрахинона с двумя ионами алюминия [8]. Существенно, что такие “парные” центры не обнаруживаются на поверхности алюмомедных образцов с содержанием меди выше 0.14×10^{17} ион/м² — спектр ЭПР комплекса соответствует взаимодей-

ствию молекулы антрахиноча только с одним ионом алюминия. Это свидетельствует об определенном нарушении ближнего порядка в результате введения ионов меди.

Полученные результаты указывают на избирательное взаимодействие ионов меди с гранью (111)А поверхности оксида алюминия. Аналогичной способностью обладают, как показано в [8], ионы хрома(III). Взаимодействие ионов цинка, кадмия и олова с поверхностью оксида алюминия не столь специфично.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berteau P., Delmon B., Dallons J.-L., Van Gysel A. // *Appl. Catal.* 1991. V. 70. P. 307.
2. Pepe F., Angelletti C., De Rossi S. Lo Jacono M. // *J. Catal.* 1985. V. 91. P. 69.
3. Селивановский А.К., Галкин В.П., Голубев В.Б. и др. // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1976. Т. 17. № 6. С. 675.
4. Knözinger H., Buhl H., Kochloefl K. // *J. Catal.* 1972. V. 24. P. 57.
5. Крюкова О.А., Лунина Е.В., Боронин В.С., Страхов Б.В. // *Журн. физ. химии.* 1984. Т. 58. № 9. С. 2308.
6. Marczevska H., Benbenek S. // *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* 1983. V. 31. No. 3 - 7. P. 75.
7. Knözinger H., Ratnasamy P. // *Catal. Rev.* 1978. V. 17. No. 1. P. 31.
8. Лунина Е.В. // *Катализ. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 262.*

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 541.12

ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА В УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТАХ И ЗАКОКСОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 1993 г. В. Б. Фенелонов, Л. Г. Оккель

Российская академия наук, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

Исследованы различные типы локализации углеродного компонента при адсорбции на углерод-минеральных адсорбентах и закоксованных катализаторах. Рассмотрены возможности выявления этих ситуаций на основании сопоставления текстурных характеристик исходных и модифицированных систем.

При исследовании закоксованных катализаторов или специально приготовленных углерод-минеральных адсорбентов возможны различные типы локализации углеродного компонента в пористом пространстве минерального "носителя". Примеры типовых ситуаций показаны на рис. 1. Здесь ситуация "а" соответствует распределению углеродного компонента-модификатора в виде пленки, покрывающей поверхность носителя, ситуации "б"–"в"–"г" – в виде непористых (б, г) или пористых (в) кластеров, экранирующих (б, в) или практически не экранирующих (г) поверхность носителя. Ситуации типа "д" и "е" – объемное заполнение части пористого пространства без блокировки (д) и с блокировкой (е) незаполненных пор (и свободной от модификатора поверхности носителя).

Рассмотрим возможности выявления этих ситуаций на основе сопоставления текстурных характеристик исходных и модифицированных систем. Обозначим удельное содержание модификатора как X , если оно выражено в размерности г модификатора/г композиции и как Y при размерности г модификатора/г исходного носителя. При этом $X = Y/(1 + Y)$.

Удельная поверхность. Доступная удельная поверхность композиции A_x (м²/г композиции) равна сумме вкладов доступной поверхности модификатора A_1 (м²/г модификатора) и носителя $A_0 f$ (м²/г исходного носителя), где f – доля оставшейся доступной поверхности носителя, A_0 – его исходная поверхность, т.е.

$$A_x = A_1 X + A_0 f(1 - X). \quad (1)$$

В уравнении (1) величины A_x и A_0 могут быть определены из обычных адсорбционных измерений (например, по низкотемпературной адсорбции азота), величина X – по привесу образца или при выжигании углеродной составляющей. Некоторые осложнения связаны с определением параметров f или A_1 . В этом случае можно воспользоваться предложенным в [1] методом измерений параметра f , основанном на анализе спектров РФЭС или измерении поверхности углеродной

составляющей по адсорбции I₂ или фенола из водных растворов [2, 3].

Относительный рост или снижение суммарной удельной поверхности в результате отложения углеродных компонентов в общем случае выражается соотношением

$$\psi = A_x/A_0(1 - X). \quad (2)$$

При увеличении поверхности $\psi > 1$, при снижении $\psi < 1$. В частном случае полного покрытия или блокировки поверхности ($f = 0$)

$$A_x = A_1 X = A_1 Y/(1 + Y), \quad (3)$$

т.е. в этом случае поверхность композиции полностью определяется величиной, доступной поверхности модификатора A_1 и его содержанием. При $0 < f < 1.0$ доля поверхности модификатора в общей поверхности композиции определяется соотношением

$$A_1 X/A_x = 1 - f/\psi. \quad (4)$$

Из (1) и (2) также следует

$$f = (A_x - A_1 X)/A_0(1 - X) = \psi(1 - A_1 X/A_x). \quad (5)$$

При отсутствии блокировки (все ситуации на рис. 1, кроме "е") дополнительно могут быть получены выражения для межфазовой границы носитель–модификатор A_{12} (отнесена к массе модификатора) и A_{21} (отнесена к массе носителя):

$$A_1 = A_{10} - A_{12} \text{ и } A_2 = A_0 - A_{21} \text{ (при } f = A_{21}/A_0), \quad (6)$$

где A_{10} – полная удельная поверхность модификатора. Далее

$$A_{21} = A_0(1 - f) \text{ и } A_{12} = A_{21}(1 - X)/X. \quad (7)$$

В результате для таких ситуаций возможна оценка полной поверхности модификатора

$$A_{10} = A_1(1 - f)(1 - X)/X. \quad (8)$$

Из уравнений (6) – (8) можно также оценить соотношение между величинами доступной A_1 и экранированной A_{12} поверхности модификатора в виде параметра $\lambda = A_{12}/A_1$:

$$\begin{aligned} \lambda^{-1} &= A_0(1 - f)(1 - X)/A_1 X = \\ &= 1 - A_0(1 - X)(\psi - 1)/A_1 X. \end{aligned} \quad (9)$$

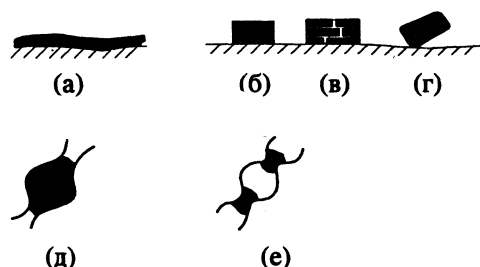


Рис. 1. Схемы локального распределения кокса на поверхности (а, б, в, г) и в объеме (д, е) пористой матрицы: а – равномерное распределение, б, в, г, д, е – в виде отдельных частиц с экранировкой (а, б, в, д) или без экранировки (г) поверхности, е – с дополнительной блокировкой объема и поверхности.

При образовании тонкого равномерного углеродного покрытия на части (или всей) поверхности $\lambda = 1.0$ (при этом также $\psi = 1.0$), при увеличении поверхности $\lambda > 1.0$ ($\psi > 1.0$), при снижении поверхности $\lambda < 1.0$ (при этом также $\psi < 1.0$).

Для ситуаций “б”, “в” и “г” на рис. 1 параметр $\psi > 1.0$, причем для “г” его величина $f \approx 1.0$, а для “б” и “в” значение $f < 1.0$. В ситуациях “д” и “е” величина $\psi < 1.0$, что может быть использовано для идентификации типа распределения.

Плотность и пористость углерод-минеральной композиции. При наличии блокировки изменения пикнометрической плотности ρ_x композиционного материала связаны с исходной плотностью минерального носителя ρ_0 и плотностью образующегося углеродного материала ρ_1 соотношением

$$1/\rho_x = (1 - X)/\rho_1 + (1 - X)V_6(X) + X/\rho_0, \quad (10)$$

где $V_6(X)$ – блокированный объем незаполненных полостей, отнесенный к исходной массе носителя

(и зависящий в общем случае от X). Это уравнение может быть переписано в виде

$$1/\rho_x = 1/\rho^* - X(1/\rho^* - 1/\rho_0), \quad (11)$$

где $1/\rho^* = 1/\rho_1 + V_6(X)$ – “кажущаяся плотность” модификатора, включающая блокированный объем пор носителя. Из уравнения (11) следует, что прямолинейная зависимость между $1/\rho_x$ и X возможна лишь при $\rho^* = \text{const}$, т.е. может быть реализована или при полном отсутствии блокировки ($V_6 = 0$), или в области, где $V_6 = \text{const}$.

Значения кажущейся плотности при введении X , г/г модификатора исключительно в объем пористой матрицы (без осаждения на внешней поверхности зерна) должны изменяться от исходной величины δ_0 для носителя до δ_x для композиции:

$$\delta_x = \delta_0/(1 - X) = \delta_0(1 + Y). \quad (12)$$

Далее можно показать, что отложение значительных количеств модификатора на внешней поверхности зерна с соответствующим увеличением его размеров должно приводить к снижению значений δ_x (расчетные значения δ_x больше экспериментальных), а уменьшение размеров зерна из-за деформаций, коррозии и т. д. – к росту значений δ_x (расчетные значения меньше экспериментально измеренных).

Соответствующие изменения суммарного объема пор V определяются уравнением

$$V_x = V_0(1 - X) - 1/\rho^*, \quad (13)$$

где V_x – объем пор, отнесенный к массе модифицированного материала, V_0 – удельный объем пор исходного носителя. Из (13) следует, что при $\rho^* = \text{const}$ значения V_x в этом случае должны линейно снижаться с ростом содержания модификатора X .

При осаждении компонента исключительно на внешней поверхности носителя в виде непористых образований удельный объем пор изменяется лишь вследствие изменений массы и определяется соотношением

$$V_x = V_0(1 - X). \quad (14)$$

Рассмотрим примеры применения полученных соотношений, используя опубликованные данные по анализу закоксированных катализаторов.

Изменения поверхности при введении модификатора. В табл. 1 приведена часть данных [1], полученных при исследовании распределения кокса на мезопористом алюмоксидном катализаторе из бемита ($A_0 = 270 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_0 = 2.0 \text{ см}^3/\text{г}$, средний радиус пор 3 - 5 нм). Коксование проводили при 873 - 973 К из потока циклогексана (образцы № 1 - 5) или этилена (образцы № 6 - 9). Степень покрытия поверхности катализатора коксом ($1 - f$) оценивали методом РФЭС.

Кроме описанных выше параметров, в табл. 1 представлены величины $\bar{d}_c$ – характеристика дисперсности кокса, рассчитанная как $\bar{d}_c = 6/\rho_1 A_{10}$

Таблица 1

Образец	X , г/г	A_x , м ² /г	f	ψ	λ	$A_1 X/A_x$	$\bar{d}_c$, нм
циклогексан							
1	0.20	–	0.86	–	–	–	–
2	0.20	264	0.66	1.22	1.65	0.46	3.4
3	0.28	304	0.63	1.56	2.53	0.60	3.7
4	0.27	269	0.49	1.36	1.25	0.64	3.3
5	0.27	299	0.51	1.52	2.04	0.66	3.0
этилен							
6	0.15	334	0.81	1.45	3.37	0.44	2.6
7	0.20	304	0.63	1.41	2.09	0.55	2.7
8	0.27	276	0.33	1.40	1.61	0.77	2.6
9	0.20	–	0.32	–	–	–	–

при $\rho_1 = 1.8 \text{ г/см}^3$. Образцы № 2, 4 после коксования подвергались дополнительной термообработке в потоке азота при 1073 К, образцы № 5, 9 – кратковременной термоокислительной обработке насыщенными парами воды при той же температуре.

Из полученных данных следует, что во всем исследованном диапазоне величин X значительная часть поверхности остается свободной от углеродного покрытия. Такая поверхность может быть представлена в виде мозаики из углеродных и оксидных участков с величиной параметра $\psi > 1.0$ и соответствует типу “б” на рис. 1. Средний размер частиц кокса $\sim 3 \text{ нм}$, при равномерном их размещении на поверхности катализатора на одну частицу образца № 3 приходится 7.8 нм^2 поверхности, 22.4 нм^2 в случае образца № 4 и т.д. Увеличение содержания кокса X , как и дополнительная термообработка, сопровождается ростом степени покрытия $(1 - f)$, термоокислительная обработка снижает степень покрытия (образцы № 3 и 5, 7 и 9).

Близкие результаты получены при анализе данных [3] по коксованию различных модификаций Al_2O_3 в диапазоне $X = 0.15 - 0.30 \text{ г/г}$ при 1023 К дивинилом с последующей активацией парами воды при той же температуре. Углеродная составляющая поверхности здесь определялась по адсорбции фенола из водных растворов. Коксование макропористых образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($A_0 = 8.8 \text{ м}^2/\text{г}$, $X = 0.211 \text{ г/г}$) приводило к высокой степени покрытия ($f = 0.18$ при $\psi = 1.24$) и малым изменениям суммарной поверхности ($A_x = 8.6 \text{ м}^2/\text{г}$), а активация (снижение X до 0.167 г/г) сопровождалась ростом A_x до $48 \text{ м}^2/\text{г}$, f до 0.53 и ψ до 6.55 , т.е. переходом от ситуации, промежуточной между “а” и “б” на рис. 1 до ситуации типа “в”. Коксование более тонкопористых модификаций (γ -, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) приводило во всех случаях к снижению суммарной поверхности ($\psi < 1.0$), а последующая активация – к значительному росту поверхности, что соответствует переходу от ситуации типа “д” к типу “в” (пористые углеродные образования в порах катализатора).

Минимальное значение параметра f для всех исследованных образцов соответствует $f = 0.18$ для закоксованной $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, т.е. и здесь образовывались неравномерные “мозаичные” покрытия. Расчетные значения средней “дисперсности” коксовых отложений $\bar{d}_c$ изменяются от 54 нм для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($A_{10} = 61.8 \text{ м}^2/\text{г}$) до 8.1 нм для Al_2O_3 (после активации $A_{10} = 410 \text{ м}^2/\text{г}$), т.е. в этих условиях образуются более грубодисперсные осадки, чем полученные в [1].

Изменения объема пор и плотности. В [4] проведены обширные исследования катализаторов гидроочистки, закоксованных продуктами конверсии стирола при 698 К. На основе полученных результатов и их анализа сделан вывод о наличии эффекта блокировки (ситуация типа “е” на

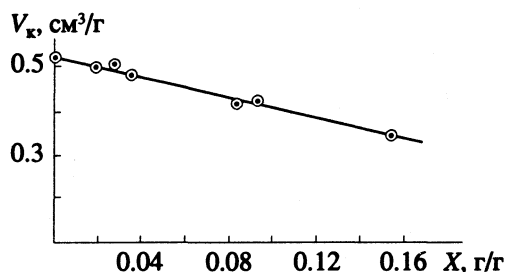


Рис. 2. Зависимость объема пор катализатора V_k от содержания углерода X по данным [4]: линия – расчет по уравнению (13) при $\rho_1 = 1.25 \text{ г/см}^3$, точки – экспериментальные данные.

рис. 1). Основные аргументы – пропорциональное снижение объема всех пор при малых изменениях их среднего размера и распределения, а также анализ кривых удаления ртути из катализаторов после снижения давления в стандартных ртутно-порометрических экспериментах. Однако первый эффект может быть обусловлен, например, полным заполнением отдельных участков пористого пространства катализатора без блокировки [5], второй – уменьшением числа связей в решетке пор [6]. На рис. 2 приведены результаты анализа данных [4] в координатах уравнения (13). Для всего исследованного диапазона заполнений объема катализатора коксом получена удовлетворительная прямолинейная зависимость V_k от X , расчетное значение плотности кокса $\rho_1 = 1.25 \text{ г/см}^3$. Эти результаты позволяют утверждать, что в данной серии блокировка незаполненных коксом полостей отсутствует. Подобная методика анализа подтвердила отсутствие блокировки при коксовании гранул Al_2O_3 продуктами конверсии дивинила и частиц цеолита ZSM-5 продуктами конверсии метанола и этилена [8]; в [7] подтверждена применимость уравнения (10) для расчета плотности кокса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vissers T.P.R., Mercx F.P.M., Bouwens S.M.A.M. et al. // J. Catalysis. 1988. V. 114. P. 291.
2. Fernandez-Colinas J., Donoyel R., Rouquerol J. // Ads. Sci. Technol. 1989. V. 6. P. 18.
3. Рачковская Л.Н., Фенелонов В.Б., Левицкий Э.А. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1982. № 12. Вып. 5. С. 40.
4. Baumgart J., Wang Y., Errst W.R. // J. Catalysis. 1990. V. 126. P. 477.
5. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Рачковская Л.Н. и др. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 685.
6. Zhdanov V.P., Fenelonov V.B. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1987. V. 33. No. 2. P. 377.
7. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Рачковская Л.Н. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 1149.
8. Оккель Л.Г., Фенелонов В.Б., Романников В.Н., Соловьева Л.П. // Там же. 1992. Т. 33. С. 176.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ ДЕГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ И ТРИМЕТИЛСИЛИРОВАНИЯ КРЕМНЕЗЕМА НА АДсорбЦИЮ БЕЛКОВ

© 1993 г. Т. Д. Хохлова, Ю. С. Никитин

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

Исследована адсорбция семи белков из водных растворов с рН-3 на макропористом силикагеле – гидроксiliрованным, дегидроксiliрованным прокаливанием при 750°C и гидрофобизированном триметилхлорсиланом. Показано, что на дегидроксiliрованном силикагеле коэффициент распределения белков в несколько раз больше, чем на гидроксiliрованном, а на триметилсiliрованном в несколько раз больше, чем на дегидроксiliрованном. На дегидроксiliрованном силикагеле обнаружены максимумы на кинетических кривых адсорбции, связанные с регидроксiliрованием поверхности силикагеля и десорбцией белков. В 20% изопропанолe установлена практически полная десорбция белков с гидроксiliрованного силикагеля; с дегидроксiliрованного силикагеля не полностью десорбировались три белка; для тех же трех белков % десорбции с триметилсiliрованного силикагеля был наименьшим. Предположено, что адсорбция белков при низких рН на всех трех типах силикагеля определяется, главным образом, гидрофобными взаимодействиями, наиболее значительными на триметилсiliрованном образце и наиболее слабыми на гидроксiliрованном силикагеле.

Ранее было показано, что дегидроксiliрование кремнезема значительно увеличивает адсорбцию белков, а также красителей [1, 2]. Для исследования причины такого эффекта проведено сравнение адсорбции белков на гидроксiliрованном, дегидроксiliрованном и гидрофобизированном триметилхлорсиланом силикагелях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали силикагель КСК-1 с удельной поверхностью 74 м²/г, средним диаметром пор 60 нм, удельным объемом пор 1.1 см³/г и размером частиц 40 - 60 мкм. Силикагель промывали кипячением в концентрированной соляной кислоте до полного исчезновения ионов железа, потом водой – до исчезновения хлора. Дополнительно

силикагель гидроксiliровали кипячением в воде в течение 4 ч и высушивали при 160°C. Дегидроксiliрование проводили прокаливанием на воздухе при 750°C в течение 4 ч. Удельная поверхность силикагеля после прокаливания, измеренная методом тепловой десорбции азота, не изменялась.

Гидрофобизацию проводили кипячением в течение 6 ч силикагеля в количестве 5 г в 20 мл 10% раствора триметилхлорсилана в толуоле. Предварительно в реакционную смесь добавляли несколько капель триэтиламина в качестве катализатора.

Белки адсорбировали при комнатной температуре встряхиванием в пробирках навесок в 20 мг силикагеля в 4 мл раствора белка с концентрацией 0.5 мг/мл в 0.05 М глициновом буфере, рН = 3. Так как гидрофобизированный образец не смачивался водным раствором, то перед адсорбцией белков к навескам всех трех образцов силикагеля добавляли по 80 мкл изопропанола для смачивания их поверхности и заполнения пор. Пробирки встряхивали в течение 5 ч, периодически определяя в растворах концентрацию белков, потом оставляли на ночь и на следующий день встряхивали еще 6 ч. После этого проводили десорбцию белков, добавив в пробирки по 1 мл изопропанола и встряхивая в течение 4 ч. Концентрацию белков измеряли по оптической плотности растворов при 280 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика адсорбции семи белков представлена на рис. 1. На всех трех образцах силикагеля, как и следовало ожидать, адсорбция относительно низ-

Таблица 1. Коэффициенты распределения белков *K* в 0.05 М глициновом буфере, рН = 3 и % десорбции в 20% изопропанолe при рН = 3

Белок	<i>K</i>	%	<i>K</i>	%	<i>K</i>	%
	I		II		III	
Лизоцим	5	100	18	100	63	100
Рибонуклеаза А	7	100	40	100	162	100
Пепсин	8	100	49	100	633	78
Лактальбумин	19	100	313	90	4300	12
Овальбумин	61	90	160	38	437	21
САЧ	44	100	169	100	417	84
γ-Глобулин	65	100	183	86	305	40

Обозначения: I – гидроксiliрованный, II – дегидроксiliрованный, III – триметилсiliрованный силикагель.

комолекулярных белков достигала своих максимальных величин заметно быстрее, чем высокомолекулярных. Эффекты дегидроксилирования и триметилсилирования были сходны и выражались в заметном увеличении адсорбции, особенно в случае гидрофобного образца.

На дегидроксилированном силикагеле адсорбция всех белков, кроме двух с наибольшими молекулярными массами – сывороточного альбумина человека (САЧ) и γ -глобулина, проходила через максимум. Адсорбция сывороточного альбумина увеличивалась в первый день встряхивания и не изменялась в течение второго дня, а γ -глобулина продолжала расти.

Кинетические кривые адсорбции на дегидроксилированном кремнеземе с более ярко выраженным максимумом, чем у белков, наблюдались при адсорбции из водных растворов красителей [3]. Можно предположить, что падение адсорбции белков, так же как и красителей, при длительном встряхивании связано с регидроксилированием поверхности силикагеля. Чем крупнее макромолекула, тем медленнее десорбция и менее заметен эффект регидроксилирования.

В табл. 1 приведены коэффициенты распределения $K = A/c$ мл/г, где A – адсорбция белков, мг/г; c – их равновесная концентрация, мг/мл, рассчитанные для максимальных величин адсорбции, представленных на рис. 1. Коэффициенты распределения на дегидроксилированном силикагеле в несколько раз больше, чем на гидроксилированном, а на триметилсилированном еще в несколько раз больше, чем на дегидроксилированном. Особенно значительное увеличение адсорбции наблюдалось при этом для пепсина и лактальбумина.

Введение изопропанола в растворы с адсорбированными белками до конечной концентрации его 20% приводило к десорбции белков. С гидроксилированного силикагеля после 4 ч встряхивания десорбировались полностью (на 100%) все белки за исключением овальбумина (90%). С дегидроксилированного силикагеля десорбция была неполной уже для трех белков – лактальбумина (90%), γ -глобулина (86%) и овальбумина (38%). Для этих же трех белков наблюдалась наименьшая десорбция с триметилсилированного образца (12, 40 и 21% соответственно).

Таким образом, характер изменений в адсорбции и десорбции белков в результате дегидроксилирования и триметилсилирования кремнезема имеет значительное сходство. Вероятно, адсорбция белков при низких pH определяется, главным образом, гидрофобными взаимодействиями, наиболее сильными в случае триметилсилированного силикагеля, довольно значительными также на де-

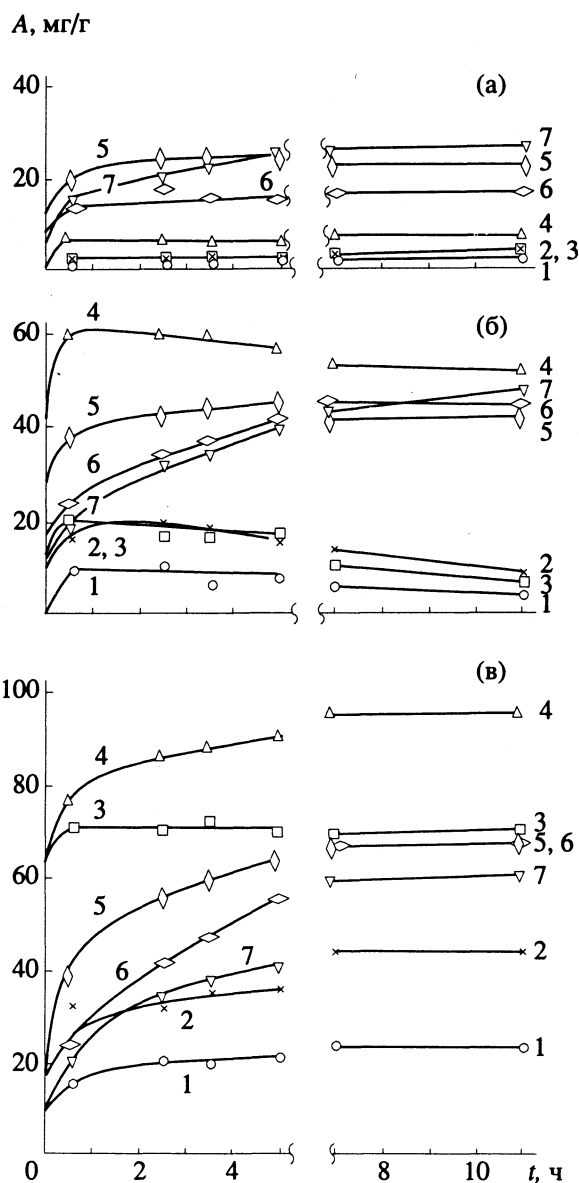


Рис. 1. Адсорбция белков на силикагелях ((а) – гидроксилированном, (б) – дегидроксилированном, (в) – триметилсилированном): 1 – лизоцим, 2 – рибонуклеаза А, 3 – пепсин, 4 – лактальбумин, 5 – овальбумин, 6 – сывороточный альбумин человека, 7 – γ -глобулин.

гидроксилированном силикагеле и наиболее слабыми в случае гидроксилированного силикагеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хохлова Т.Д., Никитин Ю.С., Ворошилова О.И. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 3. С. 363.
2. Хохлова Т.Д., Никитин Ю.С., Детистова А.Л., Гаркавенко Л.Г. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 10. С. 2705.
3. Хохлова Т.Д., Никитин Ю.С. // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. № 8. С. 681.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 543.544.45

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ МЕТОДОМ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ

© 1993 г. Т. С. Шепеленко, П. В. Зибарев

*Научно-исследовательский институт строительных материалов
при Томском инженерно-строительном институте*

Проведено исследование модифицированных сорбентов на основе сополимера стирола–дивинил-бензола, полученных нитрованием полисорба-1 под действием излучений рентгеновской трубки и изотопа ^{60}Co . Установлено, что радиационно-химическое нитрование позволяет на основе одного сорбента-матрицы получать хроматографические материалы со сходной химической природой поверхности и различающимися структурными параметрами. На основе экспериментальных данных показано, что излучение ^{60}Co вызывает более выраженные изменения свойств. Определено, что изменение условий радиационно-химического модифицирования (тип излучения, состав нитрующего агента) позволяет достаточно тонко регулировать структурно-поверхностные свойства получаемых сорбентов.

Регулирование взаимодействия твердого тела определенной пористой структуры и химии поверхности с компонентами подвижной фазы – одна из основных целей хроматографической науки, реализация которой углубляет теоретические представления, расширяет практические приложения. Развивающийся в последнее время метод высокоэнергетического модифицирования [1, 2] перспективен тем, что в зависимости от условий воздействия позволяет направленно изменять химическую природу и структуру поверхности полимерных сорбентов, получая на основе одного исходного сорбента-матрицы набор материалов с широким диапазоном сорбционно-разделительных свойств.

С целью разработки новых специфических полимерных сорбентов нами были исследованы сополимеры стирола–дивинилбензола, полученные нитрованием полисорба-1 под действием излуче-

ний рентгеновской трубки и ^{60}Co смесями разного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модифицированные сорбенты получали смешением полисорба-1 (ТУ-6-09-3602-74) с нитрующими агентами и облучением гамма-излучением изотопа ^{60}Co на установке “Исследователь” или рентгеновском аппарате РАП 150/300-14. Для нитрования использовали концентрированную HNO_3 (сорбенты N и REN), смесь концентрированных азотной и серной кислот в соотношениях 1 : 1 и 1 : 3 по объему (сорбенты SN (1 : 1), SN (1 : 3), RESN (1 : 1) и RESN (1 : 3)). Сорбенты, обработанные рентгеновским излучением, обозначены RE, остальные – ^{60}Co , облучение проводили до оптимальных, одинаковых по типам излучения экспозиционных доз, определенных по предварительным экспериментам.

Таблица 1. Структурные характеристики модифицированных сорбентов

Сорбент	$t_n, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$	$\Sigma V, \text{см}^3/\text{г}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	Содержание, масс. %		N/O
						N	O	
Полисорб-1	235	194	3.2	0.1561	1.108	–	–	–
N	225	139	6.3	0.2169	1.272	4.85	16.19	0.3
SN (1 : 1)	200	161	6.7	0.2937	1.474	5.11	20.56	0.3
SN (1 : 3)	165	154	3.1	0.1180	1.414	5.81	21.79	0.3
REN	235	190	4.9	0.2897	1.115	0.39	1.82	0.2
RESN (1 : 1)	235	168	3.7	0.1730	1.417	4.78	17.62	0.3
RESN (1 : 3)	235	192	5.3	0.2885	1.153	0.39	2.63	0.2

Обозначения: t_n – температура начала разложения, $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность, D – средний эффективный диаметр пор, ΣV – суммарный объем пор, ρ – плотность.

Температуры начала разложения устанавливали по термогравиметрическим кривым на дериватографе "Q-1500", при нагреве 10 К/мин на воздухе. Структурные параметры материалов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на лабораторном анализаторе УСА-5. Точность определения поверхности $\pm 10\%$.

Инфракрасные спектры регистрировали на приборе IR-75 в таблетках с KBr в интервале 400 - 4000 см^{-1} . Элементный анализ образцов проводили на СНN-анализаторе 1500 ("Карло Эрба"). Измерения истинной плотности нитрованных сополимеров осуществляли на гелиевом автопикнометре 1320 ("Микромеритик").

Газохроматографические измерения проводили на приборе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности на тefлоновых колонках (0.5 м $\times$ 0.3 мм), при расходе газа-носителя 20 мл/мин. Условную хроматографическую полярность сорбентов оценивали по коэффициентам Роршнайдера $\Sigma \Delta I$, рассчитанным относительно Карбопака В при 150°C [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из табл. 1, радиационно-химическое модифицирование полисорба-1 приводит к значительным изменениям в структуре сополимера: все физические параметры сорбентов отличаются от исходной матрицы. Можно заметить, что независимо от вида излучения и состава нитрующей смеси наблюдается общая тенденция в изменении ряда характеристик. Так, удельная поверхность сорбентов в результате нитрования уменьшается, средний эффективный диаметр пор (за исключением сорбента SN (1 : 3)) и истинная плотность образцов увеличиваются. При этом более глубокие преобразования претерпевают структуры сорбентов, обработанных излучением изотопа ^{60}Co . Это подтверждается и данными по термостабильности: устойчивость сорбентов, модифицированных в поле рентгеновского излучения, практически не изменяется относительно полисорба-1, а обработанных гамма-излучением ^{60}Co уменьшается.

Как видно из рис. 1 - 3, структурные изменения полимерной матрицы в результате высокоэнергетического воздействия таковы, что наибольший вклад в суммарный объем пор вносят поры диаметром (2 - 3.5 нм), как и у полисорба-1 (рис. 3). Однако доля этих пор для каждого из модифицированных сорбентов значительно возрастает (за исключением образца SN (1 : 3)). Кроме этого, в структуре сополимеров REN и SN (1 : 3) увеличивается вклад пор средних диаметров (5 и 8 нм), а в $\Sigma V_{\text{пор}}$ сорбентов RESN (1 : 3) и SN (1 : 1) значительный вклад вносят поры больших диаметров (35, 30 и 40 нм соответственно). Отметим, что топологически кривые распределения пор по диаметрам образцов REN и N подобны

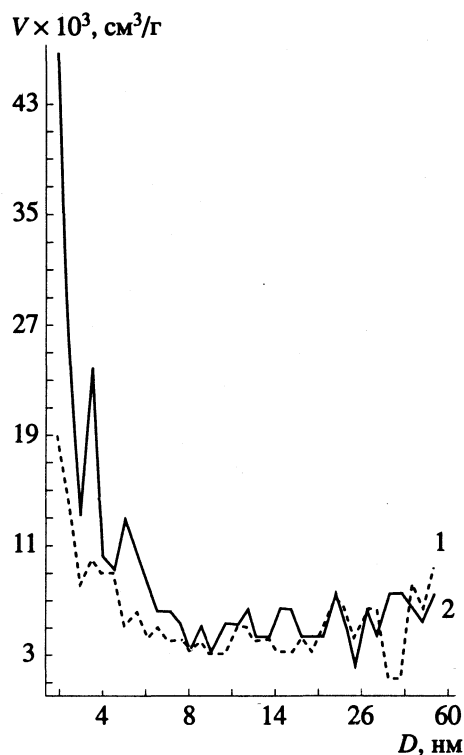


Рис. 1. Распределение объемов пор по диаметрам сорбентов, облученных в среде азотной кислоты: 1 – сорбент N; 2 – сорбент REN.

в интервалах 2 - 4; 17 - 26; 40 - 50 нм. Это свидетельствует о том, что при обработке полисорба-1 концентрированной азотной кислотой определяющую роль в изменении свойств сорбентов играет тип излучения, хотя процесс нитрования в обоих случаях происходит во многом сходным образом. Кривые распределения пор (рис. 2, 3) по диаметрам образцов RESN (1 : 1) и RESN (1 : 3) также имеют общий вид в интервале от 2 до 7.5 нм. Из этого можно сделать вывод о том, что при обработке полимерного сорбента рентгеновским излучением основную роль в процессе радиационно-химического модифицирования играет состав нитрующей смеси (тип и концентрация радиационно-генерированного нитрующего агента).

По данным ИК-спектроскопии все полученные сорбенты, в отличие от полисорба-1, обнаруживают присутствие нитрогрупп (интенсивные полосы поглощения 1350 - 1370 и 1550 - 1570 см^{-1}). Анализ работ [4 - 9] показал, что химическое нитрование приводит в основном к образованию нитробензольных фрагментов в структуре сополимеров стирола и дивинилбензола. Мы считаем, что нитрование в ароматическое ядро является преобладающим и в нашем случае, однако в процессе высокоэнергетического воздействия возможно протекание и реакций нитрования иного типа. Так, поскольку образование поперечных сшивок в сополимере под действием излучения может

являться результатом раскрытия ароматических π -систем с образованием полуалифатических участков [10], то взаимодействие таких структур может приводить к образованию нитроалифатических фрагментов (полосы поглощения которых перекрываются с нитрозамещенной ароматикой). Кроме этого, реакция с HNO_3 может

протекать по двойным связям непрореагировавших в процессе синтеза полисорба-1 винильных групп с образованием нитратов или эфиров азотной кислоты [5] (в нашем случае имеются полосы поглощения 1290 и 1660 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в нитроэфирах).

Отметим также, что выделяющийся в процессе облучения водород [10] может частично восстанавливать нитробензольные структуры с образованием аминов или нитроаминов. Это подтверждается присутствием полос поглощения 1290 и 1550 - 1570 см^{-1} . Вышеизложенное хорошо согласуется с результатами расчета количества нитрогрупп в структуре модифицированных сорбентов (табл. 1). Расчет произведен в соответствии с методом, предложенным в работе [5]. Авторы [5] считают, что теоретически ожидаемое соотношение $\text{N/O} = 0.5$ означает, что в структуре сополимера присутствуют только нитрогруппы. Значения отношения N/O , меньшие 0.5, показывают, что возможны побочные реакции. Кроме перечисленных реакций нитрования и восстановления имеют место реакции окисления сополимера, так как радиационно-химическое воздействие происходит в присутствии кислорода воздуха (наличие полос поглощения 1200, 1710, 3590 см^{-1} , отнесенных соответственно к колебаниям карбоксильной, карбонильной и гидроксильной групп).

Результаты табл. 2 показывают, что сорбенты, полученные радиационно-химическим способом, обладают повышенной относительно полисорба-1 способностью к специфическим взаимодействиям. При этом характерно, что наиболее удерживаемым компонентом из тестов Роршайндера является пиридин. Высокая способность модифицированных сорбентов к донорно-акцепторным и ориентационным взаимодействиям, так же как и структурные изменения, обусловлена химической природой макромолекул сополимеров благодаря совместному действию нитрующего агента и высокоэнергетического воздействия, т.е. в конечном счете присутствию нитрогрупп в структурах разработанных образцов [3]. Данные по содержанию азота (табл. 1) и значения $\Sigma\Delta I$ показывают, что сорбенты, модифицированные под действием гамма-излучения ^{60}Co , нитруются сильнее, чем обработанные рентгеновским излучением.

Сравнивая величины суммарных коэффициентов хроматографической полярности, можно заметить, что получены разнополярные материалы. При этом даже самый малополярный из модифицированных сорбентов – REN полярнее полисорба-1, а RESN (1 : 3) сравним по величине $\Sigma\Delta I$ с наиболее полярным из Порапаков – Т. Четыре образца могут быть квалифицированы как высокополярные, каждый из них по величине $\Sigma\Delta I$ значительно превышает нитрополисорб-1 [8] и сопоставим по значению условной хроматогра-

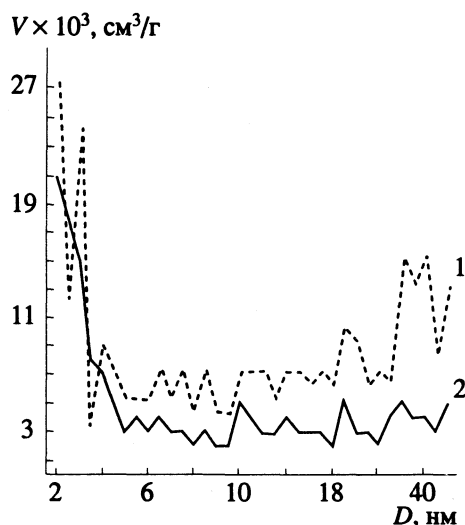


Рис. 2. Распределение объемов пор по диаметрам сорбентов, облученных в присутствии смеси азотной и серной кислот (1 : 1): 1 – сорбент SN (1 : 1); 2 – сорбент RESN (1 : 1).

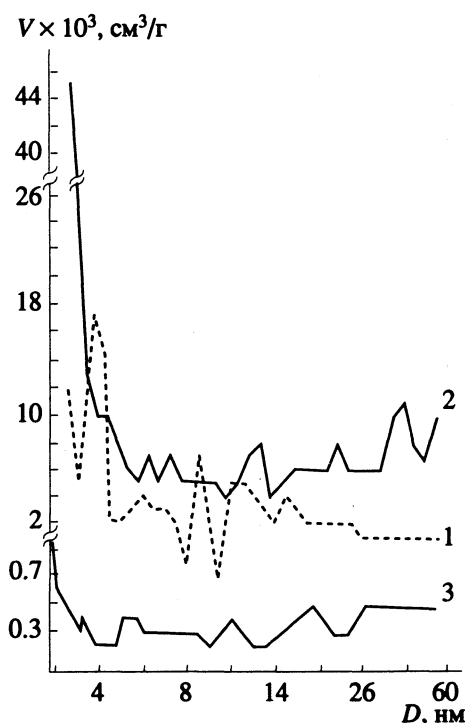


Рис. 3. Распределение объемов пор по диаметрам сорбентов, облученных в присутствии смеси азотной и серной кислот (1 : 3), и полисорба-1: 1 – сорбент SN (1 : 3); 2 – сорбент RESN (1 : 3); 3 – полисорб-1.

Таблица 2. Коэффициенты полярности Роршайндера относительно Карбопака В при 150°C

Сорбент	Бензол	Этанол	Метилэтил-кетон	Нитрометан	Пиридин	$\Sigma \Delta$
Полисорб-1	0.91	1.42	1.20	1.98	2.05	7.56
N	2.75	4.15	3.94	5.11	6.00	21.95
SN (1 : 1)	2.67	3.52	3.95	5.34	6.66	22.14
SN (1 : 3)	2.36	4.50	4.78	6.24	7.82	25.70
REN	1.37	1.92	1.48	2.46	3.20	10.43
RESN (1 : 1)	2.52	3.04	3.75	5.04	5.51	19.86
RESN (1 : 3)	1.95	2.38	2.24	2.93	2.92	12.42
Нитрополисорб-1 [8]	1.74	2.84	2.99	4.24	3.73	15.54
Порапак Т	1.30	2.90	2.21	3.44	2.34	12.19
Хромосорб 104	2.68	4.08	3.74	6.08	5.19	21.77

Примечание. Порапак Т и Хромосорб 104 приведены для сравнения как наиболее полярные среди товарнопроизводимых сорбентов.

фической полярности с Хромосорбом 104, а самый полярный из полученных образцов (табл. 2) превосходит Хромосорб 104.

Таким образом, поскольку представленные сорбенты относятся к III типу по классификации Киселева [11], то изменяя степень нитрования и пористость таких материалов (вариацией условий облучения), можно достаточно тонко регулиро-

вать селективность и силу межмолекулярных взаимодействий нитросорбентов с молекулами тиапов В и Д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petsev N., Topalova J. // J. Chromatogr. 1984. V. 286. P. 57.
2. Zibarev P.V., Slizhov Yu.G. // Pap. 18 Int. Symp. on Chromatogr. Amsterdam, 1990. P. 300.
3. Шепеленко Т.С., Зибарев П.В. // Сиб. хим. журн. 1992. № 2. С. 95.
4. Horwood J.F., Urbach G.E. // J. Chromatogr. 1988. V. 437. P. 238.
5. Grobe-Rhode C., Kicinski H.G., Kettrup A. // Chromatographia. 1986. V. 26. P. 209.
6. Lindsay-Smith J.R., Tameesh A.H.H., Waddington D.J. // J. Chromatogr. 1978. V. 148. P. 353.
7. Makarova S.B., Leikin J.A. et al. Method for preparing cross-linked vinilaromatic polymers containing nitro-groups: US Patent 4.271.276. 1981. V. 1007. No. 1. P. 525.
8. Панина Л.И., Терехова Г.П., Сакодынский К.И. Полимерный сорбент для газовой хроматографии: А. с. 890242 СССР // Б. И. 1981. № 46. С. 123.
9. Султанович Ю.А., Киселева Т.В., Сакодынский К.И. Способ получения полимерного сорбента для хроматографии: А. с. 1351940 СССР // Б. И. 1987. № 42. С. 151.
10. Wall L.A., Brown D.W. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. No. 2. P. 129.
11. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 543.544:541.183.5

СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО-ПРИВИТЫХ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

© 1993 г. П. В. Зибарев, А. Ю. Старшинин, Н. В. Иванкова

Научно-исследовательский институт строительных материалов
при Томском инженерно-строительном институте

Изучены структурно-сорбционные свойства сорбентов, полученных радиационно-стимулированной прививочной полимеризацией карбоксил- и гидроксилсодержащих мономеров на поверхность полисорба-1. Определены основные структурные и хроматографические параметры привитых сорбентов – удельная поверхность, средний диаметр и суммарный объем пор, коэффициенты Роршайндера, сорбционная емкость по ряду органических соединений. Установлено, что модифицирование повышает термостабильность сополимеров, увеличивает хроматографическую полярность, а также селективность к полярным сорбатам по сравнению с исходной матрицей. Показана возможность использования полученных материалов в качестве насадок колонок при газохроматографическом разделении полярных органических соединений и для концентрирования веществ из воздуха.

Дальнейший прогресс в применении пористых полимерных сорбентов в хроматографии связан с возможностью направленного регулирования их структурно-сорбционных свойств [1, 2]. Особое место среди методов модифицирования полимерных сорбентов принадлежит радиационно-химическому, позволяющему изменять химическую природу поверхности и пористую структуру, повышать степень сшивки исходного полимера [3].

Данная работа посвящена изучению структурно-сорбционных свойств сорбентов, полученных

радиационно-стимулированной прививочной полимеризацией мономеров с гидроксильными и карбоксильными группами на поверхность сополимера стирола–дивинилбензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента-матрицы использовали полисорб-1. Прививаемые мономеры: 2-бутин-1,4-диол, 2-пропен-1-ол, 2,4-гексадиеновая и 1,2,3-пропентрикарбоновая кислоты [4]. Температуры начала разложения сорбентов определяли на дериватографе “Q-1500” в атмосфере гелия. Инфракрасные спектры сополимеров в таблечках с KBr регистрировали на спектрометре “IR-75” в диапазоне 400 - 4000 см⁻¹. Структурные параметры материалов получали из данных по низкотемпературной адсорбции азота [5]. Газохроматографические исследования проводили на приборе “ЛХМ-8МД” с детектором по теплопроводности. Удельные удерживаемые объемы сорбатов V_{m1} определяли в интервале 100 - 170°C. Органические примеси городского воздуха, сконцентрированные на исследуемых сорбентах, анализировали хромато-масс-спектрометрически на приборе “VG”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из табл. 1¹, термостабильность модифицированных сорбентов заметно выше, чем исходного полисорба-1. Это вызвано сшива-

Таблица 1. Структурные свойства модифицированных сорбентов

Сорбент	q , МР	T_n , °С	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$\Sigma \Delta V$, см ³ /г	d , нм
A1	70	290	218.7	0.199	3.9
A2	100	290	261.0	0.208	3.2
A3	200	300	239.0	0.587	9.8
A4	70	300	301.0	0.396	4.9
B1	70	300	228.1	0.267	4.7
B2	100	300	185.0	0.267	5.8
B3	200	310	148.0	0.093	2.5
C1	70	280	233.1	0.263	4.5
C2	100	300	207.0	0.194	3.7
C3	200	300	155.0	0.093	2.4
D1	70	290	174.0	0.230	5.3
Полисорб-1	–	220	274.0	0.416	6.1

Примечание. В качестве привитых мономеров использовали 1,4-бутиндиол (A1 - A4); 2,4-гексадиеновую кислоту (B1 - B3); 1,2,3-пропентрикарбоновую кислоту (C1 - C3), аллиловый спирт (D1) в количестве 5% (для сорбента A4 – 10%).

¹ В табл. 1 приняты следующие обозначения: q – доза облучения, T_n – температура начала разложения, $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность по БЭТ, $\Sigma \Delta V$ – суммарный объем пор, d – средний диаметр пор.

нием сополимера стирола–дивинилбензола под действием гамма-излучения [6]. Кроме того, прививаемые мономеры также способны сшивать фрагменты соседних макромолекул, что вносит дополнительный вклад в увеличение термостабильности. Так, полисорб-1, облученный в идентичных условиях без мономера, имеет температуру начала разложения на 10 - 15°C ниже, чем соответствующий привитый сорбент.

Для сорбентов, модифицированных карбоновыми кислотами и 2-пропен-1-олом, выявилась сходная тенденция изменения структурных параметров в зависимости от дозы облучения q . Вклад переходных пор в объем и поверхность у этих сополимеров меньше, чем у полисорба-1, и значительно снижается с увеличением дозы, что, по-видимому, связано с окклюзией растущих макрорадикалов в порах [7]. Следствием блокировки переходных пор является уменьшение удельной поверхности $S_{БЭТ}$, суммарного объема $\Sigma \Delta V$ и среднего диаметра d пор этих модифицированных сорбентов. Сорбенты с привитым 2-бутин-1,4-диолом проявили иную тенденцию изменения структурных свойств, что объясняется более выраженной способностью данного мономера к образованию пространственных сеток. В этом случае в большей степени, чем для мономеров с двойной связью, уравниваются два процесса, ведущие к противоположным результатам: окклюзия макрорадикалов в порах, снижающая $S_{БЭТ}$, $\Sigma \Delta V$ и d_{50} , и образование длинных привитых цепей гомополимера, которые могут не только экранировать поры, но и развивать поверхность.

Изменение структурных характеристик модифицированных образцов обусловлено изменением химической природы поверхности. Так, константы Роршайндера $\Sigma \Delta I$, определенные относительно неспецифического карбопака В [8], для привитых сополимеров и полисорба-1 свидетельствуют о проявлении модифицированными сорбентами донорно-акцепторных взаимодействий с полярными сорбатами (табл. 2). Это объясняется наличием на поверхности сорбентов карбоксильных, карбонильных и гидроксильных групп. При сравнении ИК-спектров привитых сорбентов и полисорба-1 выявлено, что: 1) соотношение интенсивностей полос поглощения 795 см^{-1} (монозамещенный фенил) и $800 - 830\text{ см}^{-1}$ (1,2,3-замещенная ароматика) меняется с 2 : 1 в спектре полисорба-1 на обратное у модифицированных сорбентов; 2) соотношение интенсивностей полос $1680 - 1750\text{ см}^{-1}$ (карбонильная, карбоксильная группы) и 900 см^{-1} (свободная винильная группа), $1680 - 1750$ и 795 см^{-1} , $1680 - 1750$ и $830 - 880\text{ см}^{-1}$ (1,4-замещенная ароматика) в спектрах модифицированных сорбентов возрастает по сравнению со спектром полисорба-1; 3) появляется полоса гидроксильной группы в области 3500 см^{-1} .

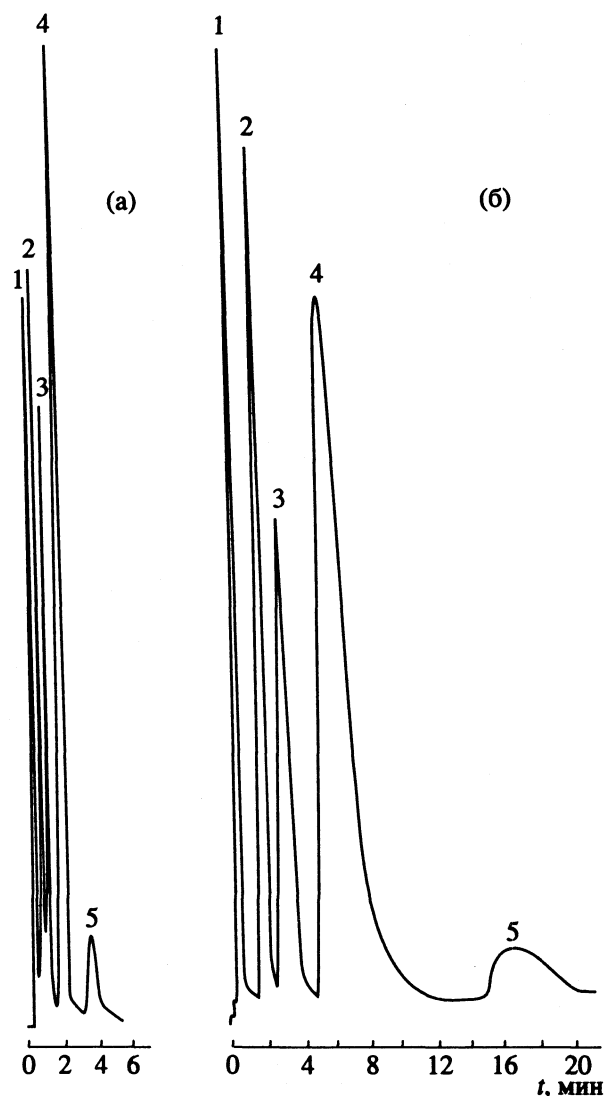


Рис. 1. Хроматограммы модельной смеси низших карбоновых кислот при 150°C на сорбентах полисорб-1 (а) и В3 (б) (колонки 50 × 0.3 см, скорость газа-носителя (гелия) 20 мл/мин, скорость ленты регистратора 240 мм/ч): 1 – вода, 2 – метановая, 3 – этановая, 4 – пропановая, 5 – бутановая кислоты.

Полученные данные позволяют утверждать, что при облучении протекают реакции прививки мономеров с функциональными группами по свободным винильным группам и в положения 2,3-ароматических колец матрицы.

Наличие полярных фрагментов на поверхности модифицированных сорбентов подтверждается значениями дифференциальных молярных теплот адсорбции карбоновых кислот (табл. 3). Для привитых сорбентов они заметно выше, чем для полисорба-1, что свидетельствует о специфическом характере адсорбции. Это утверждение хорошо иллюстрируют хроматограммы модельной смеси низших карбоновых кислот на полисорбе-1 и сорбенте В3 (рис. 1).

Таблица 2. Коэффициенты Роршайндера (150°C) относительно Карбопака В (I – бензол, II – этанол, III – метилэтилкетон, IV – нитрометан, V – пиридин)

Сорбент	I	II	III	IV	V	$\Sigma \Delta$
A1	0.90	1.68	1.49	2.25	2.01	8.33
A2	1.04	1.77	1.49	2.17	2.41	8.88
A3	1.47	2.23	1.88	2.96	3.65	12.19
A4	1.36	1.97	1.75	2.70	3.17	10.95
B1	1.00	1.87	1.50	2.16	2.59	9.12
B2	0.99	1.85	1.44	2.14	2.49	8.91
B3	1.40	2.04	1.88	2.87	3.52	11.71
C1	0.99	1.59	1.42	2.15	2.20	8.35
C2	0.82	1.67	1.24	2.02	2.21	7.96
C3	1.12	1.92	1.39	2.01	2.37	8.81
D1	1.06	1.61	1.54	2.42	2.80	9.73
Полисорб-1	0.63	1.24	0.97	1.46	1.97	6.27
Порапак Q	0.52	1.15	0.93	1.37	1.57	5.54
Порапак T	1.30	2.90	2.21	3.44	2.34	12.19

Модифицированные сорбенты могут успешно применяться для концентрирования органических веществ из воздуха. Главным фактором, обеспечивающим эффективность накопления сорбентом микрокомпонентов, является сорбционная емкость при температуре отбора проб. Эту характеристику для конкретных соединений принято оценивать по удельным удерживаемым объемам V_{m1} . Прямое определение этого параметра часто весьма затруднительно, поэтому обычно его определяют при более высоких температурах, экстраполируя прямолинейный участок диаграммы удерживания $\lg V_{m1} = f(1/T)$ к температуре концентрирования. На правомерность такого подхода указывалось в работе [9], и в связи с простотой и доступностью он широко используется [9, 10]. В табл. 4 представлены значения удерживаемых объемов ряда органических веществ при 25°C на полисорбе-1 и привитых сорбентах, определенные этим методом.

Сорбционная емкость модифицированных сорбентов по *n*-алканам ниже, чем полисорба-1, что

Таблица 3. Дифференциальные теплоты адсорбции карбоновых кислот ($-\Delta H$, кДж/моль) при малых заполнениях на модифицированных сорбентах (II-1 – полисорб-1)

Кислота	II-1	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	A4	D1
Метановая	48.1	50.7	56.5	57.8	47.3	51.9	56.5	44.8	54.8	53.2	51.5	57.8
Этановая	55.7	56.1	57.8	65.3	54.0	61.1	67.0	51.5	59.0	56.5	59.5	63.6
Пропановая	60.7	62.4	62.8	70.3	59.5	69.5	68.2	55.7	68.2	62.8	65.3	66.6
Бутановая	65.3	69.9	72.4	78.7	71.2	77.5	75.4	62.4	72.9	72.4	70.8	76.2

Таблица 4. Удерживаемые объемы органических соединений на модифицированных сорбентах и полисорбе-1 при 25°C (V_{m1} , л/г)

Сорбат	II-1	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	A4	D1
1	72.4	40.7	91.2	25.7	57.5	43.7	17.0	44.7	93.3	30.9	35.5	21.9
2	389.0	223.2	1071.5	117.5	263.0	213.8	97.7	295.1	436.5	218.8	141.3	79.4
3	18.6	20.0	13.2	25.1	29.5	16.6	13.8	10.7	45.7	15.8	10.0	15.8
4	64.6	104.7	91.2	89.1	204.2	125.9	87.1	47.9	131.8	79.4	23.4	38.9
5	1.2	1.4	3.3	3.6	3.7	2.0	2.3	0.4	5.8	0.8	2.2	3.0
6	5.6	3.3	8.3	16.6	17.4	13.5	10.5	6.6	20.4	3.6	8.9	9.1
7	1.9	1.1	4.4	9.8	6.0	4.3	4.4	1.4	3.9	2.4	5.2	3.7
8	40.7	26.3	467.0	104.7	89.1	75.9	120.2	35.5	147.9	81.3	95.5	60.3
9	1.2	0.8	1.5	3.4	1.5	1.7	1.8	0.3	1.8	0.9	1.7	1.7
10	3.5	2.2	8.7	17.8	6.3	8.5	6.3	4.4	12.3	5.4	12.0	5.8
11	19.5	21.4	64.6	107.2	31.6	63.1	27.5	38.0	56.2	38.9	45.7	20.9
12	1.6	8.3	26.3	31.6	6.3	8.7	24.0	10.5	13.5	12.3	10.5	20.9
13	9.8	26.9	66.1	128.8	22.4	47.9	151.4	36.3	41.7	30.2	49.0	74.1
14	52.5	123.0	229.1	436.5	89.1	281.8	331.1	125.9	218.8	123.0	186.2	218.8
15	204.2	851.1	2138.0	6025.6	1071.5	1778.3	1995.3	1288.2	1202.3	1096.5	794.3	6309.6

Обозначения: 1 – гептан, 2 – октан, 3 – бензол, 4 – толуол, 5 – ацетон, 6 – метилэтилкетон, 7 – нитрометан, 8 – пиридин, 9 – этанол, 10 – 1-пропанол, 11 – 1-бутанол, 12 – метановая, 13 – этановая, 14 – пропановая, 15 – бутановая кислоты.

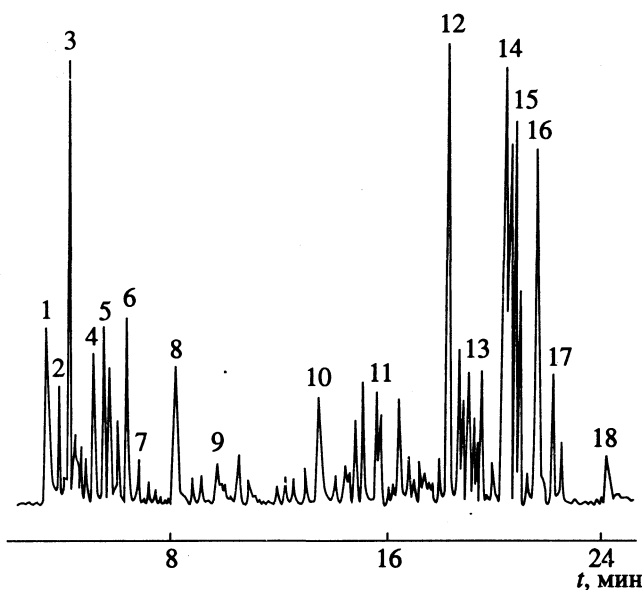


Рис. 2. Хроматограммы примесей загрязненного воздуха городской зоны, сконцентрированных на сорбенте ВЗ (ввод криофокусировкой, капиллярная колонка с OV-101, 25°C (3 мин), нагрев до 250°C со скоростью 8 град/мин): 1 – метилацетат, 2 – ацетон, 3 – н-гексан, 4 – трихлорметан, 5 – бензол, 6 – н-гептан, 7 – метилциклогексан, 8 – толуол, 9 – метилпентаналь, 10 – диметилбензол, 11 – изомеры нонана, 12 – декан, 13 – изомеры ундекана, 14 – уксусная кислота, 15 – диэтилбензол, 16 – этилвинилбензол, 17 – 1-этил-3(1-метилэтил)бензол, 18 – нафталин.

объясняется некоторым уменьшением удельной поверхности. В то же время их сорбционная емкость по полярным соединениям, особенно карбоновым кислотам, заметно превышает соответствующие значения для исходного сополимера.

Полученные материалы восполняют основной недостаток наиболее распространенного сорбента для концентрирования органических соединений – тенакса GC – малую сорбционную емкость по легколетучим полярным соединениям [11]. Хроматограмма органических загрязнителей городского воздуха, сорбированных на сополимере ВЗ (рис. 2), иллюстрирует концентрирующие возможности радиационно-привитых сорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977. 168 с.
2. Другов Ю.С. // Завод. лаб. 1992. Т. 58. № 3. С. 1.
3. Zibarev P.V., Slizhov Yu.G. // Pap. 18th Int. Symp. on Chromatogr. Amsterdam, 1990.
4. Zibarev P.V., Starshinin A.Yu. // Pap. VIII Danube Symp. on Chromatogr. Warsaw, 1991.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
6. Верецинский И.В., Пикаев А.К. Введение в радиационную химию. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 407 с.
7. Брук М.А. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 1. С. 148.
8. Lukas J., Svec F., Votavova E., Kalal J. // J. Chromatogr. 1978. V. 153. P. 373.
9. Мишарина Т.А., Журавлева И.Л., Головня Р.В. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 4. С. 586.
10. Figge K., Rabel W., Wieck A. // Fres. Z. Anal. Chem. 1987. B. 327. S. 261.
11. Другов Ю.С., Ягодовский В.Д. // Проблемы аналитической химии. 1990. Т. 10. С. 113.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 541.183:543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ХЕМОСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ АДсорБЕНТАХ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 1993 г. Н. П. Соколова

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Обсуждены возможности метода ИК-спектроскопии в исследовании закономерностей формирования, состава и свойств хемосорбционных слоев монооксида углерода на высокодисперсных моно-, би- и полиметаллических адсорбентах.

Важную информацию о состоянии поверхности можно получить, исследуя колебательные спектры тест-молекул (например, CO, NO и т.п.). Уникальными возможностями обладает инфракрасная спектроскопия – метод, чувствительный к состоянию хемосорбционных слоев и практически не возмущающий адсорбционную систему.

В данной работе исследованы формирование и состояние хемосорбционных слоев монооксида углерода на высокодисперсных металлических адсорбентах, их свойства и стабильность.

Состояние хемосорбционных слоев газов на металлах определяется влиянием как состава и свойств поверхности, так и межмолекулярными взаимодействиями. Особенность поверхности нанесенных высокодисперсных металлов (размер частиц 10 - 100 Å) – наличие большого количества различного рода неоднородностей, что должно проявляться как в природе непосредственной связи металл–адсорбат, так и в характере межмолекулярных взаимодействий. Варьируя некоторые характеристики поверхности (например, размер частиц, введение двух металлических компо-

нентов), мы попытались определить влияние этих факторов на состав и свойства, в том числе спектральные, хемосорбционных слоев монооксида углерода.

Известно, что монооксид углерода при взаимодействии с высокодисперсными металлическими адсорбентами образует молекулярные слои, состоящие из различных форм адсорбции ($M(CO)_2$, MCO и M_nCO , где $n \geq 2$), причем соотношение этих форм зависит от природы и состояния металлического компонента. Авторами [1, 2] были предложены интервалы частот колебаний, характерные для различных форм адсорбции монооксида углерода на металлических адсорбентах (табл. 1).

Природа исходного соединения (табл. 2) оказывает влияние на средний размер частиц, состав и стабильность хемосорбционных слоев. Однако увеличение однородности частиц по размерам (например, Re/SiO_2 , полученный из кластерного соединения) не приводит к более однородному составу хемосорбционного слоя.

Из табл. 3 видно, что присутствие на поверхности двух и более металлических компонентов приводит к изменению состояния хемосорбционных слоев. При переходе от моно- к биметаллическим адсорбентам уменьшается соотношение A_m/A_n , где A_m и A_n – интегральные интенсивности полос поглощения многоцентровых и линейных форм адсорбции соответственно. Различие в частотах колебаний и, следовательно, в силовых постоянных связей C–O исключает увеличение интенсивности высокочастотной полосы, обусловленное смешением колебаний вследствие взаимодействий между адсорбированными молекулами [5].

Линейная форма адсорбции CO присутствует в хемосорбционных слоях как на моно-, так и на би- и полиметаллических адсорбентах. Что же касается геминальной формы адсорбции, то в некоторых случаях она исчезает, например, $RhPd/SiO_2$, в других, наоборот, имеется ($RhCo/SiO_2$). Кроме

Таблица 1

ν CO, cm^{-1}	Форма адсорбции	Локализация
2200 - 2130	M^+CO , $M^{2+}CO$	комплексы CO на катионах металлов, на частично окисленных или неполностью восстановленных центрах
2100 и 2020(30)	$M(CO)_2$	геминальные формы адсорбции на дефектных или окисленных центрах
2100 - 1950	MCO	линейные комплексы CO на металлических атомах в разном окружении
1950 - 1750	M_nCO	многоцентровые формы адсорбции на различных кристаллических поверхностях и точечных дефектах

того, при переходе от моно- к би- и полиметаллическим адсорбентам изменяются все характеристики спектра: смещаются частоты колебаний ν CO, как правило, уменьшается полуширина полосы и соотношение интенсивностей полос поглощения. Термостабильность хемосорбционных слоев на более сложных системах обычно меньше, чем у компонента, образующего более прочные связи металл–монооксид углерода.

На формирование хемосорбционных слоев оказывают влияние и межмолекулярные взаимодействия. Представляет интерес рассмотреть, каким образом размер частиц, наличие на поверхности нескольких видов адсорбционных центров могут изменять спектральные свойства адсорбционных слоев, если учитывать межмолекулярные взаимодействия.

Увеличение заполнения поверхности для большинства металлов сопровождается ростом частоты валентного колебания ν CO. С ростом заполнения изменяется энергетика центров адсорбции и усиливается взаимодействие адсорбат–адсорбат. И то и другое приводит к сдвигу ν CO. Это так называемые химический и колебательный сдвиги. Работы, посвященные природе данного явления, обобщены в [6]. При адсорбции изотопических смесей монооксида углерода можно свести к минимуму “колебательное” взаимодействие адсорбированных молекул CO.

При анализе нормальных колебаний химический сдвиг описывается изменением силовых постоянных связей C–O, а колебательный – включением в гармонический колебательный потенциал членов, учитывающих координаты двух соседних связей.

В своих расчетах мы использовали концепцию колебательного взаимодействия, в которой парные взаимодействия описываются силовыми постоянными [7]. Модели для расчетов выбирались из данных по дифракции медленных электронов [8]. Подробности расчета описаны в [9].

Расчет зависимости “колебательного” сдвига от размера фрагмента грани, выходящей на поверхность, показал, что его увеличение становится незначительным, начиная с модели (грань (100) гранецентрированной кубической решетки), диагональ которой равна 40 - 45 Å. Для фрагмента грани с пятью атомами на ребре “колебательный” сдвиг на 25, а с тремя атомами на 50% меньше, чем на монокристалле.

В случае сосуществования на поверхности двух центров адсорбции (линейные и мостиковые на одном металле или различные металлические атомы, включенные в одну форму) имеет место значительное смешение колебаний молекул, адсорбированных на этих центрах, что приводит к доминированию высокочастотной полосы в ИК-спектре и ее “колебательного” сдвига. Отношение интенсивности зависит от различия между силовыми постоянными связей углерод–кислород, что следует принимать во внимание при

Таблица 2. Состав и свойства хемосорбционных слоев [3, 4]

Исходное соединение	D , Å	ν , cm^{-1}	Состав слоев	$t_{\text{дес}}$, °C
Re/SiO ₂				
NH ₄ ReO ₄	28	2050, 1950, 1890	ReCO, Re ₂ CO, Re _n CO	260
(NH ₄) ₂ Re ₂ Cl ₆ · (HCOO) ₂	18	2020, 1980, 1890	Re(CO) ₂ , Re _n CO	300
Ni/Al ₂ O ₃				
NiCl ₂	160	2084, 2069, 2040, 1926	Ni(CO) ₂ , NiCO, Ni ₂ CO	150
Ni(NO ₃) ₂	76	2060, 2030, 1910	NiCO (1), NiCO (2), Ni ₂ CO	150

Таблица 3. Состав и свойства хемосорбционных слоев

Система	D , Å	ν , cm^{-1}			Состав слоев	$t_{\text{дес}}$, °C
		M(CO) ₂	M(CO)	M _n (CO)		
Rh	50	2095	2049	1883	Rh(CO) ₂ , RhCO, Rh _n CO	200
Rh–Pd	50	2034	2074	1875	Rh(CO) (Rh–Pd) ₂ CO	100
Ir	28		2070	1890	Ir(CO) Ir _n CO	420
Ir–Rh			2063	1890	(Rh–Ir)(CO), Rh ₂ CO	320
Ir–Co			2060		Co ²⁺ CO (2177), Ir ⁺ CO (2100), IrCO	300
IrRhCo		2100	2064		Rh(CO) ₂ , (Rh–Ir), (CO)	270
Cu	80		2120		CuCO	25
Cu–Rh			2083	1880	CuCO, RhCO, Rh ₂ CO, Cu ⁺ CO (2134)	150
CuRhPd			2059	1874	CuCO, RhCO, (RhPd) ₂ CO	
		2058			Cu ⁺ CO (2137)	

определении соотношения различных форм адсорбции в хемосорбционных слоях из интенсивностей полос поглощения.

Ценную информацию о формировании и состоянии адсорбционных слоев может дать изучение изменения параметров колебательного спектра (например, ν CO и $\Delta\nu_{1/2}$ CO) с увеличением заполнения поверхности. Эти вопросы интенсивно исследуются для монокристаллов [10, 11]. В случае высокодисперсных металлов количество таких работ ограничено [12, 13]. Характер зависимости сдвига ν CO от заполнения может свидетельствовать об образовании островков из адсорбированных молекул, об упорядочении в хемосорбционных слоях, о переходах “порядок–беспорядок” и т.п. Дополнительную информацию можно полу-

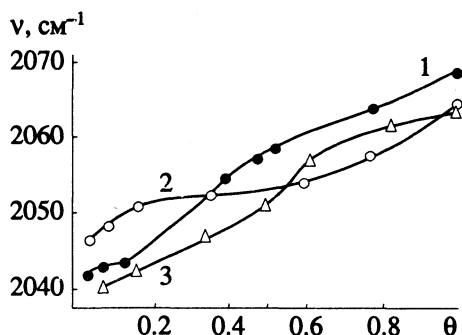


Рис. 1. Зависимости частоты колебания ν CO линейной формы адсорбции от заполнения: 1 – CoRh, 2 – RhIr, 3 – CoRhIr.

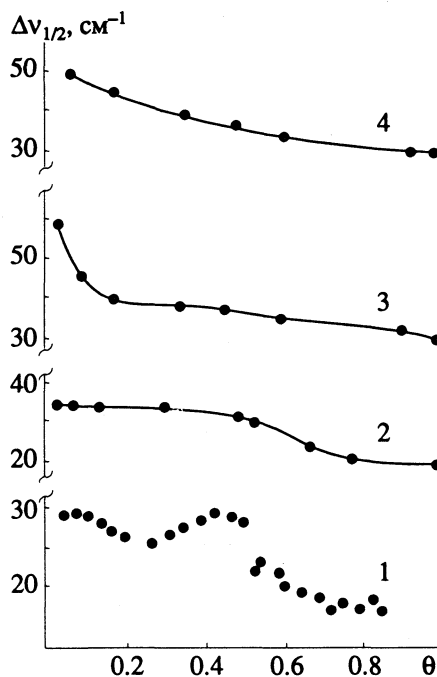


Рис. 2. Зависимости полуширины полосы поглощения $\Delta\nu_{1/2}$ CO линейной формы адсорбции от заполнения: 1 – Pd(100) [14], 2 – CoRh/SiO₂, 3 – RhIr/SiO₂, 4 – CoRhIr/SiO₂.

чить, исследуя изменения полуширины полосы в зависимости от заполнения.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости частоты ν CO и $\Delta\nu_{1/2}$ CO от заполнения поверхности молекулами газа для би- и полиметаллических адсорбентов¹. Практически во всем интервале заполнения (рис. 1) нет монотонного роста частоты ν CO, что свидетельствует о тенденции к упорядочению хемосорбционного слоя с образованием островков адсорбированных молекул CO. Уменьше-

ние полуширины полосы поглощения по мере увеличения заполнения поверхности (рис. 2) также подтверждает предположение о кластерировании молекул CO на поверхности изученных систем.

В случае адсорбентов IrRh/SiO₂ резкое снижение полуширины полосы поглощения и увеличение ее симметрии свидетельствуют о стремлении к упорядочению в хемосорбционных слоях уже при малых заполнениях.

Отсутствие минимумов и максимумов на кривых зависимости $\Delta\nu_{1/2}$ CO от заполнения позволяет заключить, что молекулы CO на поверхности данных адсорбентов малоподвижны и переходы “порядок–беспорядок” отсутствуют. Малая подвижность молекул в хемосорбционных слоях не способствует изменению состояния самой поверхности под влиянием адсорбированного газа. Спектр монооксида углерода, повторно хемосорбированного на образцах после полного разрушения адсорбционного слоя, был идентичен спектру первоначального слоя. Заметим, что для адсорбционных слоев CO на монокристаллах имеются сведения о переходах “порядок–беспорядок” даже при сравнительно низких температурах [14] (рис. 2, кривая 1).

Таким образом, метод инфракрасной спектроскопии позволяет исследовать закономерности формирования, состав и свойства адсорбционных слоев газов на высокодисперсных моно-, би- и полиметаллических системах в зависимости как от состояния поверхности, так и от межмолекулярных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кавтарадзе Н.Н., Соколова Н.П. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 2. С. 453.
2. Sheppard N., Nguyen T.T. // Adv. Infrared and Raman Spectroscopy. 1978. V. 5. P. 68.
3. Соколова Н.П., Серебрякова Н.В. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 5. С. 1192.
4. Серебрякова Н.В., Евко Э.И., Соколова Н.П., Чалых А.Е. Нанесенные катализаторы превращения углеводородов. Новосибирск, 1978. С. 150.
5. Kiselev S.A., Socolova N.P. // J. Mol. Struct. 1984. V. 114. P. 309.
6. Woodroof D.F., Hayden B.E., Prince K., Bradshaw A.M. // Surf. Sci. 1982. V. 123. No. 2. P. 397.
7. Moskovits M., Hulse J.E. // Ibid. 1978. V. 78. P. 397.
8. Biberian J.P., van Hove M.A. // Ibid. 1982. V. 118. No. 3. P. 443.
9. Киселев С.А., Соколова Н.П. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1984. № 10. С. 54.
10. Ueba H. // Surf. Sci. 1987. V. 188. No. 3. P. 421.
11. Ryberg R. // J. Electron. Spectr. and Relat. Phenom. 1990. V. 54/55. P. 65.
12. Булгакова Р.А., Соколова Н.П. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3382.
13. Булгакова Р.А., Соколова Н.П. // Там же. В печати.
14. Ortega A., Hoffmann F.M., Bradshaw A.M. // Surf. Sci. 1982. V. 119. No. 1. P. 79.

¹ Под заполнением поверхности мы подразумеваем отношение интегральной интенсивности полосы ν CO при определенном напуске газа к интенсивности той же полосы при насыщении поверхности монооксидом углерода. Насыщение определялось постоянством интенсивности полосы в течение 1–2 ч.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 541.183:543.42

ХЕМОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АДсорБЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА, РОДИЯ, ИРИДИЯ

© 1993 г. Е. Н. Лужкова, Н. П. Соколова

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

На основании изучения ИК-спектров монооксида углерода, хемосорбированного на моно-, би- и полиметаллических адсорбентах, включающих кобальт, родий и иридий, показано, что взаимодействие металлических компонентов изменяет их хемосорбционное поведение. Исследовано состояние хемосорбционных слоев от начала заполнения поверхности до ее насыщения и при термодесорбции.

Адсорбенты на основе кобальта, родия, иридия, композиции на основе двух и более металлов находят широкое применение в каталитических реакциях, включающих, в частности, монооксид углерода. Понимание механизма каталитических превращений на атомном и молекулярном уровне невозможно без детального исследования модельных адсорбционных систем с точки зрения химии поверхности [1].

Целью данной работы было изучение хемосорбционных и спектральных свойств адсорбентов, содержащих от одного до трех металлических компонентов.

Методика приготовления образцов и способ регистрации ИК-спектров описаны ранее [2]. Содержание металлов в монометаллических системах 3 масс. %, общее содержание металлов в двойной и тройной системах 6 и 9 масс. % соответственно, соотношение компонентов в них (по массе) 1 : 1 и 1 : 1 : 1. Образцы рентгеноаморфны.

Как видно из рис. 1 и 2, при адсорбции на всех изученных системах образуются молекулярные слои, включающие несколько форм адсорбции, различающихся по спектральным характеристикам. Валентное состояние кобальта в нанесенных адсорбентах в значительной мере зависит от условий их приготовления. При использовании в качестве носителя SiO_2 и исходной соли нитрата кобальта, вероятнее всего, преобладание поверхностной фазы CoO [3, 4]. Наличие в спектре полосы 2185 см^{-1} (рис. 1) обусловлено адсорбцией CO в линейной форме на катионах Co^{2+} [5, 6]. Не только трудностью восстановления кобальта объясняют наличие окисленной фазы. Возможно, адсорбированный CO частично диссоциирует при комнатной температуре, что ведет к окислению поверхности [7]. Авторам работы [6] удалось восстановить до металлического состояния 85% нанесенного на SiO_2 кобальта. В спектре адсорбированного CO они наблюдали полосы 2065 и 2028 см^{-1} , отнесенные к линейной форме

адсорбции на металлическом кобальте, полоса в области $2180 - 2170\text{ см}^{-1}$ отсутствовала, следовательно, диссоциативный характер адсорбции в этом случае исключается. Полосы в области $2000 - 2100\text{ см}^{-1}$ иногда [8] относят к $\text{Co}(\text{CO})_n$ -формам адсорбции. Мы склонны считать, что полосы 2070 и 2020 см^{-1} (рис. 1) принадлежат линейным комплексам CO на энергетически разнородных центрах металлического кобальта. Малая интенсивность полосы в спектре указывает на низкую адсорбционную способность Co/SiO_2 по отношению к монооксиду углерода. При 100°C с поверхности Co/SiO_2 удаляется весь адсорбированный CO .

Адсорбция CO на катализаторах Rh /носитель обычно характеризуется наличием трех форм: линейной $\text{Rh}(\text{CO})$, мостиковой $\text{Rh}_x(\text{CO})$, геминальной $\text{Rh}(\text{CO})$ [9 - 12]. Гемкарбонилы обычно связывают с адсорбцией на изолированных Rh^+ -центрах, которые появляются в результате разрушения кристаллитов Rh_x^0 в процессе адсорбции CO [13, 14]. В работе [11] показано, что разрушение связей Rh-Rh легче происходит на Al_2O_3 , чем на SiO_2 , и обратный переход $\text{Rh}^- \rightarrow \text{Rh}_x^0$ при восстановлении водородом осуществляется быстрее на SiO_2 . Тем не менее в спектрах CO на Rh/SiO_2 , приведенных в работе [11], преобладали полосы гемформ 2100 и 2040 см^{-1} . Как видно из рис. 1, полосы $\text{Rh}(\text{CO})_2$ в спектре отсутствуют. Многоцентровой адсорбции принадлежит полоса 1890 см^{-1} . Полоса с максимумами 2085 и 2063 см^{-1} лежит в области линейных комплексов MCO . Появление полосы сложной структуры нельзя, видимо, объяснить сжатием адсорбционного слоя при увеличении заполнения поверхности.

Как показано в работах [15, 16], такое расщепление полосы за счет изменения межмолекулярного расстояния в центре и по краям островков не превышает 8 см^{-1} независимо от числа молекул,

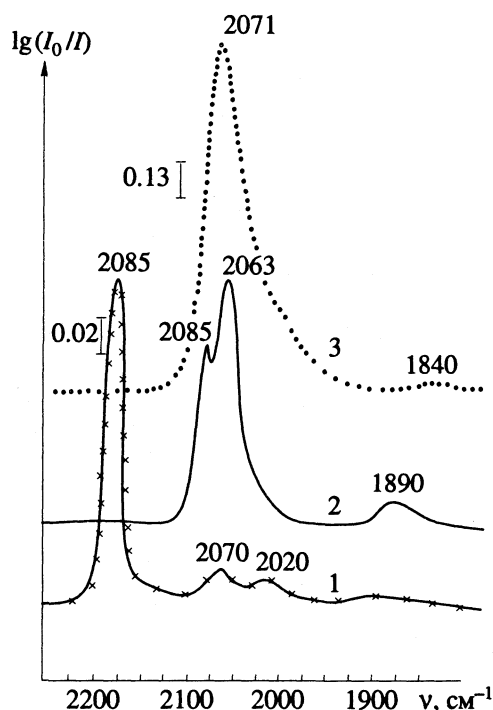


Рис. 1. ИК-спектры монооксида углерода, хемосорбированного на Co/SiO_2 (1) Rh/SiO_2 (2) и Ir/SiO_2 (3).

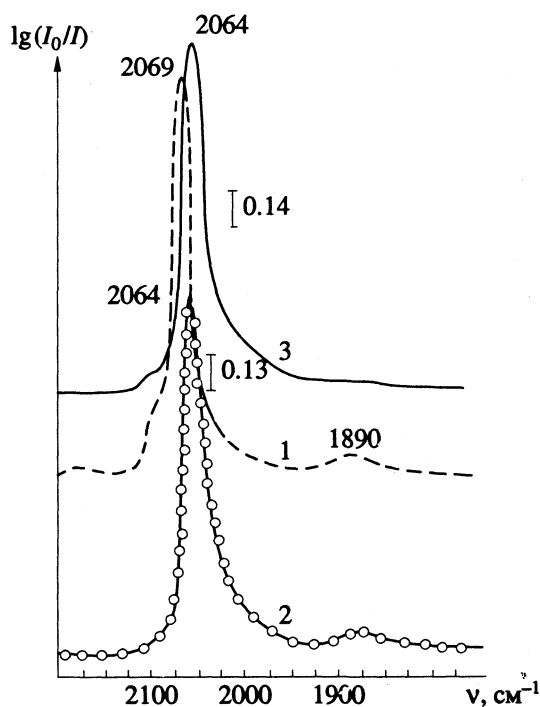


Рис. 2. ИК-спектры монооксида углерода, хемосорбированного на Co-Rh/SiO_2 (1), Rh-Ir/SiO_2 (2) и Co-Rh-Ir/SiO_2 (3).

образующих островков. Поэтому более вероятно, что адсорбция в данном случае происходит на близко расположенных друг к другу центрах, об-

разованных из частиц родия с различной поверхностной координацией и, следовательно, с различными энергетическими характеристиками. Адсорбция, дающая полосу 2085 см^{-1} , начинается с заполнения $\theta > 0.5$, т.е. когда значительная часть энергетически выгодных центров уже заполнена. (Под заполнением мы подразумеваем отношение интегральной интенсивности полосы поглощения ν_{CO} при определенном напуске газа к интенсивности той же полосы при насыщении адсорбента оксидом углерода). Низкая прочность связи Rh-CO приводит к тому, что полоса 2085 см^{-1} исчезает из спектра в результате десорбции уже при комнатной температуре. Мостиковые формы десорбируются при 160°C . Полное разрушение адсорбционного слоя на Rh/SiO_2 происходит при 210°C .

В большинстве работ, касающихся адсорбции CO на Ir /носитель в спектрах доминирует полоса Ir(CO) -формы в области 2075 см^{-1} , наблюдается также несколько слабых полос ниже 1900 см^{-1} [17]. Адсорбция CO на изученном здесь адсорбенте Ir/SiO_2 дает полосу 2071 см^{-1} и очень слабую полосу 1840 см^{-1} . Следствием прочности связи Ir-CO в линейных комплексах является высокая термостабильность хемосорбционного слоя, который разрушается только при 420°C .

Взаимодействие двух или нескольких металлов приводит к изменению структуры поверхности, природы активных центров, хемосорбционных свойств нанесенных катализаторов. Судить об этом можно по изменению спектральных параметров таких систем (рис. 1 и 2).

Добавление Co к Rh/SiO_2 приводит к некоторому усложнению состава адсорбционного слоя: в спектре появляется полоса адсорбции, характерная для линейных комплексов Co^{2+}CO . Кроме того, в присутствии CO некоторая часть кристаллитов Rh_x^0 разрушается с образованием изолированных Rh^- -центров, адсорбция на которых происходит в гемформе Rh(CO)_2 [2]. Изменяется термическая стабильность хемосорбционного слоя на CoRh/SiO_2 . Прочность связи Rh-CO в линейных комплексах уменьшается по сравнению с монометаллическим адсорбентом, разрушение этих комплексов происходит при 150°C . Более прочно связанными оказываются гемкомплексы, которые удаляются с поверхности Co-Rh/SiO_2 при 280°C .

Как видно из представленных данных, параметры спектра CO , хемосорбированного на Rh-Ir/SiO_2 , носят промежуточный характер по сравнению со спектрами CO на индивидуальных металлах. На основании этого был сделан вывод об образовании на поверхности адсорбента биметаллических кластеров типа Rh_xIr_y [18].

Прочность связи монооксида углерода с гетерометаллическими частицами RhIr больше, чем в случае Rh, но меньше, чем для Ir. Монооксид углерода, хемосорбированный на родии, удаляется с поверхности при 210°C, с иридия – при 450°C, а с поверхности RhIr – при 380°C.

Сочетание трех металлов (Co, Rh и Ir) не приводит к усложнению состава хемосорбционного слоя по сравнению с биметаллическими адсорбентами.

Из рис. 1 и 2 видно, что спектральные свойства (положение полос поглощения комплексов MCO, полуширина $\Delta\nu_{1/2} = 25 \text{ см}^{-1}$, форма полос) монооксида углерода, хемосорбированного на адсорбентах RhIr и CoRhIr, практически совпадают. Следовательно, можно сделать вывод об образовании биметаллических кластеров RhIr в системе CoRhIr. Эти кластеры, вероятно, взаимодействуют с кобальтом: понижается адсорбционная способность (интегральная интенсивность полосы 2063 см^{-1} уменьшается в ~ 1.5 раза при переходе от биметаллической системы к CoRhIr), уменьшается термоустойчивость адсорбционного слоя (полная десорбция CO с адсорбента RhIr происходит при 380°C, а с CoRhIr – при 270°C), появляются геминальные формы $\text{Rh}(\text{CO})_2$, которые образуются на атомах родия, взаимодействующих с кобальтом [2].

Таким образом, при введении в монометаллический адсорбент добавочных компонентов изменяется хемосорбционное поведение таких систем, состав хемосорбционных слоев. Полезно выяснить, изменится ли при этом и характер структурирования хемосорбционных слоев.

Чувствительность параметров спектра адсорбированного CO к природе активного центра и межмолекулярным взаимодействиям позволяет проследить за формированием хемосорбционного слоя от начала заполнения поверхности до ее насыщения, а также за поведением слоя при термодесорбции.

В общем случае при адсорбции сначала должны заполняться энергетически ненасыщенные центры: на монокристаллах это – углы, ребра. При адсорбции на них образуется слой, состоящий из более или менее равномерно распределенных по поверхности монокристалла адсорбированных молекул, поэтому вряд ли можно ожидать образования островков на монокристаллах при малом заполнении поверхности. Структура высокодисперсных адсорбентов, поверхность которых сформирована из мелких кристаллитов разной степени дефектности, предполагает, что адсорбция может происходить на центрах, расположенных друг к другу ближе, чем в случае протяженной поверхности. Для подтверждения этого предположения сравним адсорбцию на Rh/SiO₂ и на Rh (100) [19]. При адсорбции CO на монокрис-

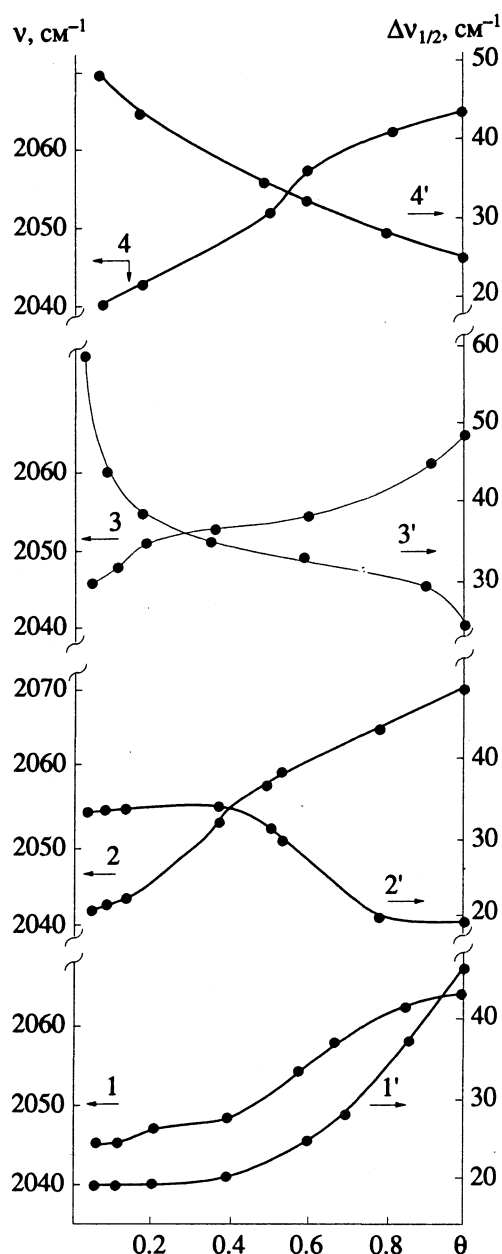


Рис. 3. Зависимости частоты $\nu_{\text{лин}}$ (1 - 4) и полуширины $\Delta\nu_{1/2}$ (1' - 4') от заполнения поверхности θ для Rh (1, 1'), Co-Rh (2, 2'), Rh-Ir (3, 3'), Co-Rh-Ir (4, 4').

талле начальная частота составляет 2005 см^{-1} , в случае Rh/SiO₂ минимальное заполнение характеризуется частотой 2041 см^{-1} . Даже при условии энергетической эквивалентности адсорбционных центров в том и другом случаях, очевидно, что повышение частоты при адсорбции на Rh/SiO₂ обусловлено образованием островков сразу после напуска первых порций газа.

Теория взаимодействующих диполей [20, 21] дает ответ на вопрос, формируется ли адсорбционный слой путем роста островков. Сопоставление с этими расчетными данными о зависимости спектральных параметров от особенностей

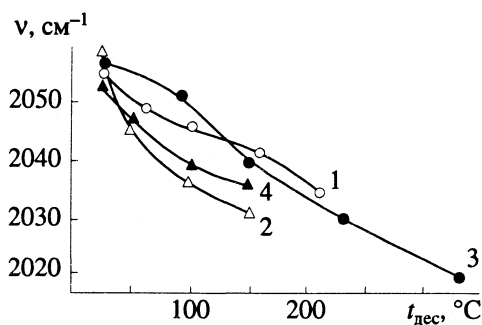


Рис. 4. Зависимости частоты $\nu_{\text{лин}}$ от температуры десорбции для Rh (1), Co-Rh (2), Rh-Ir (3) и Co-Rh-Ir (4).

структурирования слоя, сравнение с результатами экспериментов на монокристаллах позволяет нам по крайней мере качественно оценивать процесс формирования слоя с точки зрения его структуры.

Формирование островков характеризуется увеличением интенсивности полосы поглощения при неизменности ее частоты. Действительно, адсорбция вокруг уже занятых центров до определенного момента не изменяет расстояния между диполями, сила диполь-дипольного взаимодействия остается постоянной, следовательно, не изменяется и прочность связи М-СО. Почти горизонтальные участки на кривых зависимости ν от θ и $\Delta\nu_{1/2}$ от θ (рис. 3) в диапазоне заполнений поверхности до $\theta = 0.45$ свидетельствует об образовании островков из молекул СО на поверхности Rh/SiO₂. Дальнейшее увеличение частоты связано, вероятно, с взаимодействием между молекулами, адсорбированными на центрах, дающих полосу 2063 см⁻¹, с молекулами на близко расположенных к ним центрах, адсорбция на которых характеризуется полосой 2085 см⁻¹. Увеличение полуширины происходит вследствие наложения этих двух полос.

Незначительное повышение частоты в диапазоне $\theta = 0.0 - 0.2$ для Rh-Ir/SiO₂ сопровождается резким уменьшением полуширины полосы (рис. 3) и повышением симметрии полосы, что свидетельствует о тенденции к упорядочению даже при малых заполнениях поверхности. В диапазоне $\theta = 0.2 - 0.7$ формируются островки. Некоторое увеличение частоты, начиная с заполнения $\theta = 0.7$ до насыщения поверхности, вероятно, связано с уплотнением островков, которое не приводит к разупорядочению слоя, что видно из зависимости $\Delta\nu_{1/2}$ - θ в данном диапазоне.

В случае адсорбентов, содержащих кобальт, адсорбционные слои также имеют тенденцию к упорядочению, о чем свидетельствует уменьшение полуширины при увеличении степени покрытия поверхности. Вероятно, хемосорбционные слои и в этом случае имеют островную структуру, хотя горизонтальные участки на кривых зависи-

мости ν - θ отсутствуют. Перманентное увеличение частоты здесь связано, скорее всего, с сильным влиянием катионов кобальта, ослабляющим связь Rh-CO и (RhIr)CO по мере роста числа адсорбированных молекул.

При термодесорбции первыми удаляются с поверхности непрочные связанные образования. Это могут быть молекулы из центра островков, подвергшихся сжатию, либо молекулы по краям островков, взаимодействующие с молекулами соседних центров. В любом случае островная структура слоев на всех изученных адсорбентах разрушается, что видно из хода зависимости ν -температура десорбции (рис. 4). При уменьшении степени покрытия адсорбционный слой состоит из молекул более или менее равномерно расположенных на поверхности. Такая структура значительно уменьшает диполь-дипольное взаимодействие между молекулами, в результате чего прочность связи СО с активными центрами адсорбентов увеличивается. Именно этим объясняется тот факт, что частоты $\nu_{\text{лин}}$ при минимальной степени покрытия в результате десорбции на 10 - 25 см⁻¹ ниже, чем частоты, характеризующие адсорбцию в начальных стадиях формирования слоев на всех изученных адсорбентах.

Таким образом, переход от моно- к би- и полиметаллическим адсорбентам сопровождается изменением их хемосорбционных свойств, а также состава и термостабильности слоев, образованных из молекул монооксида углерода. Сочетание трех металлов не приводит к усложнению состава адсорбционного слоя по сравнению с биметаллическими системами. При адсорбции СО на всех изученных адсорбентах наблюдается тенденция к формированию слоев с преобладанием островковых образований. В случае адсорбентов, включающих кобальт, отсутствие спектральных проявлений такого структурирования обусловлено, вероятно, влиянием катионов кобальта. Термическая десорбция приводит к разрушению островной структуры слоя, причем этот процесс начинается уже при низких температурах (25 - 50°C).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Briggs D. // Surf. Sci. 1987. V. 189/190. P. 801.
2. Лужкова Е.Н., Соколова Н.П. // Журн. физ. хим. В печати.
3. Zsoldos Z., Hoffer T., Gucze L. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. No. 2. P. 798.
4. Rosynek M.P., Polansky C.A. // Appl. Catal. 1991. V. 73. No. 1. P. 97.
5. DeCanio E.C., Storm D.A. // J. Catal. 1991. V. 132. No. 2. P. 375.
6. Dees M.J., Shido T., Iwasawa J., Ponc V. // Ibid. 1990. V. 124. No. 2. P. 530.
7. Gardner R.A., Petrucci R.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 5051.

8. *Heal M.J., Leisegang E.C., Torrington R.G.* // *J. Catal.* 1978. V. 51. P. 314.
9. *Ron Dictor* // *Ibid.* 1988. V. 109. No. 1. P. 89.
10. *Buchanan D.A., Hernandes M.E., Solymosi F.* // *Ibid.* 1990. V. 125. No. 2. P. 456.
11. *Solymosi F., Pasztor M., Rakhely G.* // *Ibid.* 1988. V. 110. No. 2. P. 413.
12. *Кочеткова Е.И., Соколова Н.П.* // *Журн. физ. химии.* 1986. Т. 60. № 2. С. 475.
13. *Ballinger T.H., Yates J.T.* // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 1694.
14. *van't Blik H.F.G., Van Zon, Huizinga T. et al.* // *Ibid.* 1983. V. 87. P. 2264.
15. *Pfnür H., Menzel D., Hoffmann F.M. et al.* // *Surf. Sci.* 1980. V. 84. No. 2. P. 431.
16. *Hollins P.* // *Ibid.* 1981. V. 107. No. 1. P. 175.
17. *Guerra C.R., Schulman J.H.* // *Ibid.* 1967. V. 7. P. 229.
18. *Лужкова Е.Н., Соколова Н.П.* // *Журн. физ. химии.* В печати.
19. *Leung L.W.H., He J.W., Goodman D.W.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. No. 11. P. 8328.
20. *Hammaker R.M., Francis S.A., Eischens R.P.* // *Spectrochim. Acta.* 1965. V. 21. P. 1295.
21. *Mahan G.D., Lucas A.A.* // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 68. P. 1344.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 541.183

ТВЕРДОФАЗНОЕ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СВЯЗЬЮ Si-C

© 1993 г. В. А. Тертых, Л. А. Белякова

Академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Представлены результаты спектрального исследования реакции гидросилилирования между поверхностью кремнезема, модифицированного группами $\equiv\text{Si}-\text{O}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{H}$ и $\equiv\text{Si}-\text{H}$ (или

$\equiv\text{Si}-\text{O}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$) и различными олефинами (или силанами), присутствующими в жидкой или

паровой фазе. Установлено, что в результате твердофазного гидросилилирования на поверхности кремнезема возникает гидролитически устойчивая Si-C-связь. Сделан вывод о существенном расширении экспериментальных возможностей при получении дисперсных органокремнеземов.

Широкое распространение для решения разнообразных сорбционных задач получили химически модифицированные кремнеземы (органокремнеземы). Одной из наиболее важных характеристик, определяющих области применения органокремнеземов, является гидролитическая устойчивость связей, образующихся между поверхностью кремнезема и закрепляемым функциональным соединением. Известно, что наиболее устойчивы к гидролизу Si-C-связи. Функциональные органокремнеземы со связью Si-C могут быть получены в результате обработки кремнезема галоген- или алкоксиорганосиланами или органосилазанами. Вместе с тем, более перспективной представляется разработка методов синтеза соединений со связью Si-C непосредственно на поверхности кремнезема.

Среди возможных путей образования связи Si-C следует выделить процессы каталитического гидросилилирования кремнийорганических соединений, при которых происходит присоединение олефинов к кремнийгидридным группам силана. Эти реакции отличаются высокой селективностью и широкими синтетическими возможностями [1]. Однако реакции гидросилилирования с участием поверхности твердых тел в литературе не описаны.

В настоящей работе представлены результаты, полученные при изучении взаимодействия поверхности химически модифицированного кремнезема, моделирующей гидросилан или олефин, и подходящего для реакции гидросилилирования органического соединения, находящегося в жидком или парообразном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали две разновидности аморфного кремнезема: аэросил А-300 и силором С-120. Реакцию твердофазного гидросилилирования осуществляли двумя способами: с помощью катализатора Спейера (0.1 н. раствор платинохлористоводородной кислоты в изопропанол) при 100°C в течение 1 ч (каталитический вариант) и при высоком давлении реагентов (до 40 атм) в стальных автоклавах при 300°C в течение 3 ч без катализатора (термический вариант).

Гидридкремнезем с группами $\equiv\text{Si}-\text{O}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{H}$ синтезировали путем взаимодействия дегидратированного в вакуумной кювете кремнезема с парами метилдихлорсилана, а органокремнезем с группами $\equiv\text{Si}-\text{H}$ — обработкой дегидратированного кремнезема парами метилового спирта при 380°C до полного отсутствия силанольных групп с последующим терморазложением метоксигрупп при 700°C в течение 1 ч в вакууме [2, 3]. Кремнезем с привитыми группами $\equiv\text{Si}-\text{O}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ получали взаимодействием дегидратированного кремнезема с винилтрихлорсиланом при 300°C в течение 1 ч [3].

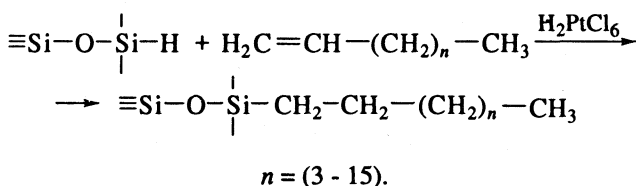
Протекание химических превращений на поверхности кремнезема регистрировали с помощью ИК-спектроскопии (спектрофотометр ИКС-29), область 4000 - 1200 см⁻¹, спрессованные пластинки кремнезема 20 - 30 мг, давление прессования 1.72 × 10⁸ Па).

Электронные спектры в области 200 - 600 нм снимали на спектрофотометре РИ-8800. Разложение спектров выполняли по методу Яцимирского [4] на персональном компьютере HP-85.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакции твердофазного гидросилилирования с участием закрепленных групп $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$.

Простые олефины. Для осуществления твердофазного гидросилилирования был выбран ряд терминальных олефинов с различной длиной углеводородной цепи (C_6-C_{18}). В результате контакта пластинки гидридкремнезема с раствором соответствующего олефина в присутствии катализатора Спейера или с парами алкена без катализатора в автоклаве происходят следующие изменения в ИК-спектре кремнезема: существенно уменьшается (на 90 - 95%) интенсивность полосы поглощения Si-H-связей (рис. 1, спектры 2, 3), увеличивается интенсивность полос поглощения валентных колебаний связей в метильных группах ($2980, 2900 \text{ см}^{-1}$), появляются полосы, принадлежащие валентным колебаниям метиленовых групп ($2930, 2855 \text{ см}^{-1}$). Увеличение поверхностной концентрации связей C-H проявляется и в области деформационных колебаний CH_3 - и CH_2 -групп ($1500 - 1300 \text{ см}^{-1}$). В ИК-спектрах модифицированных кремнезёмов (рис. 1, спектры 2, 3) отсутствует полоса поглощения валентных колебаний C-H в группах $-\text{HC}=\text{CH}_2$ (3090 см^{-1}), четко проявляющаяся в ИК-спектрах 1-олефинов (рис. 1, спектр 4). Наблюдаемая спектральная картина свидетельствует о протекании на поверхности гидридкремнезема гидросилилирования 1-олефинов:



Функциональные олефины. Взаимодействие триметилвинилсилана и трихлорвинилсилана с гидридкремнеземом проводили в присутствии катализатора Спейера. В ИК-спектрах модифицированных кремнезёмов после контакта с винилсиланами наблюдается уменьшение (на 85%) интенсивности полосы поглощения $\nu(\text{Si}-\text{H})$ при 2204 см^{-1} , появляются полосы $\nu(\text{C}-\text{H})$ в метиленовых группах ($2926, 2853 \text{ см}^{-1}$), а в случае триметилвинилсилана увеличивается интенсивность полос $\nu(\text{C}-\text{H})$ в метильных группах (2962 и 2872 см^{-1}) (рис. 2, спектры 1 - 3). Кроме того, в спектрах модифицированных кремнезёмов отсутствуют полосы поглощения $\nu(\text{C}-\text{H})$ и полоса $\nu(\text{C}=\text{C})$, которые четко проявляются в ИК-спектрах изученных силанов (рис. 2, спектры 4, 5). Отмеченные изменения свидетельствуют о превра-

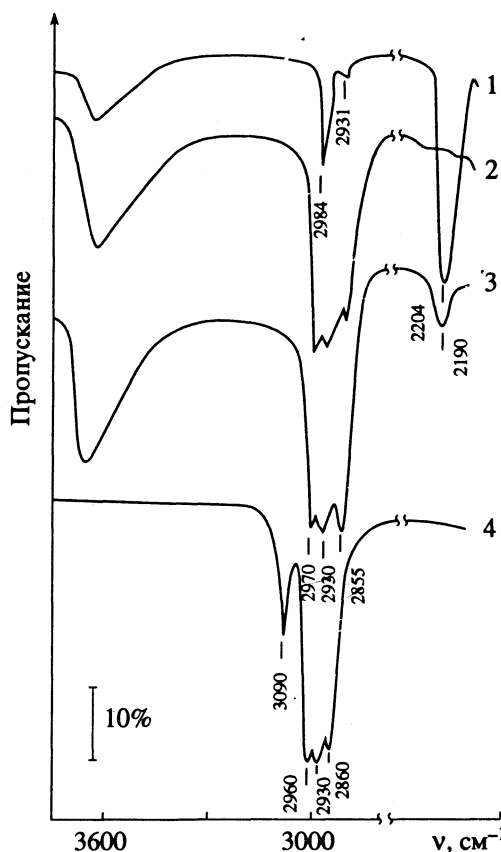
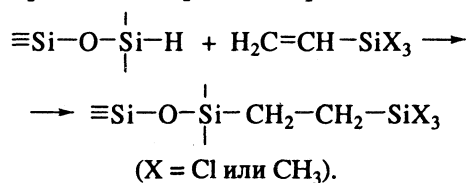
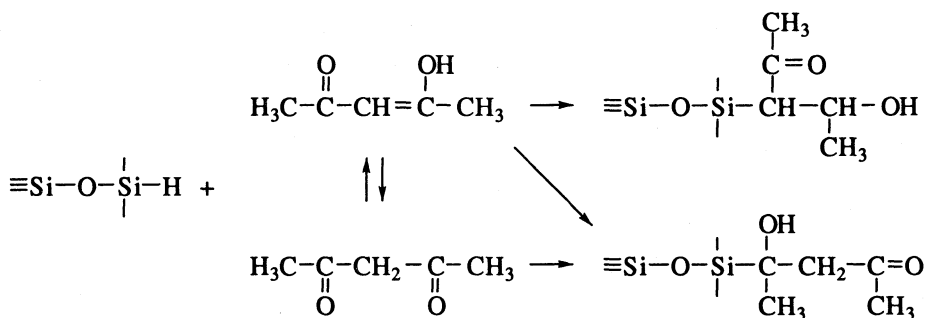


Рис. 1. ИК-спектры гидридкремнезема с группами $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$ (1), после взаимодействия с 1-гексеном в автоклаве при 350°C (2), после реакции с 1-деценом в присутствии катализатора Спейера (3); 4 - ИК-спектр 1-децена.

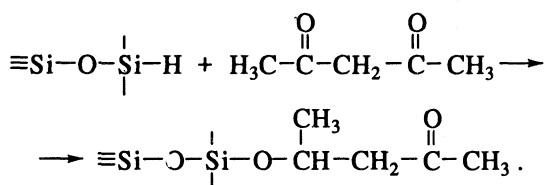
щении $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$ в $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}$ за счет протекания реакции гидросилилирования:



Взаимодействие гидридкремнезема с ацетил-ацетоном приводит или к уменьшению (на 77%) интенсивности полосы поглощения $\nu(\text{Si}-\text{H})$ (каталитический способ), или к ее полному исчезновению (термический способ) и появлению полос поглощения $\nu(\text{C}-\text{H})$ в метиленовых группах ($2930, 2850 \text{ см}^{-1}$) и $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1720 см^{-1}). Кроме того, увеличивается интенсивность полос поглощения $\nu(\text{C}-\text{H})$ при 2980 и 2870 см^{-1} метильных групп (рис. 3, спектры 1 - 3). Таким образом, можно предполагать, что взаимодействие гидридкремнезема с ацетилацетоном осуществляется следующим образом:



Возможность присоединения ацетилацетона к гидридкремнезему через атом кислорода маловероятна, так как в этом случае гидролитическая устойчивость продукта была бы невысока вследствие образования связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}$:



Вместе с тем, обработка полученных модифицированных ацетилацетоном кремнезёмов парами воды и пиридина не приводит к изменениям

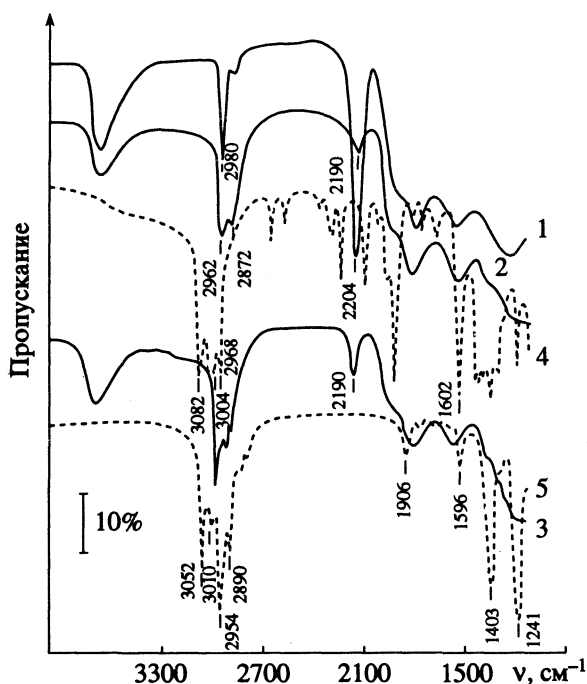
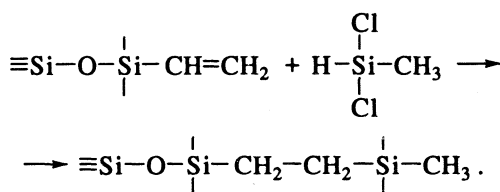


Рис. 2. ИК-спектры гидридкремнезема с группами $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$ (1), обработанного винилтрихлорсиланом (2) или винилтриметилсиланом (3) в присутствии катализатора Спейера и откачанного 1 ч при 300°C; 4 и 5 – ИК-спектры винилтрихлорсилана и винилтриметилсилана соответственно.

ИК-спектра (рис. 3, спектры 4, 5), что свидетельствует о высокой гидролитической устойчивости образующихся химических связей.

Аналогичные результаты получены при взаимодействии гидридкремнезема с винилацетатом и акриламидом. Твердофазное гидросилилирование функциональных олефинов протекает в более жестких условиях по сравнению с гидросилилированием терминальных простых олефинов. По реакционной способности (в каталитическом режиме) изученные олефины можно расположить в ряд: простые олефины > винилсиланы > ацетилацетон > винилацетат > акриламид (выход соответственно равен 95, 80 - 85, 77, 55 и 32%). Снижение реакционной способности функциональных олефинов в процессах твердофазного гидросилилирования можно объяснить уменьшением электронной плотности на $\text{C}=\text{C}$ -связи молекул реагентов, которая для ненасыщенных соединений определяется мезомерным эффектом заместителей. Наиболее существенное снижение реакционной способности наблюдается для функциональных олефинов, в молекулах которых присутствуют сопряженные двойные связи.

Реакции гидросилилирования с участием закрепленных винильных групп. В результате взаимодействия винилкремнезема с метилдихлорсиланом в присутствии катализатора Спейера в ИК-спектре кремнезема отсутствуют полосы поглощения 3082, 3032, 3004 и 1602 cm^{-1} , характерные для групп $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ (рис. 4, спектры 1, 2). Полосу поглощения $\text{Si}-\text{H}$ -групп (2204 cm^{-1}) после обработки винилкремнезема метилдихлорсиланом не наблюдали (рис. 4, спектры 2, 3). В ИК-спектре модифицированного кремнезема имеются лишь полосы поглощения $\nu(\text{C}-\text{H})$ в метильных и метиленовых группах (рис. 4, спектр 2), т.е. на поверхности кремнезема наблюдается следующее превращение:



При исследовании реакционной способности кремнезёмов с группами $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$ и $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ в процессах твердофазного

гидросилилирования не выявлено каких-либо различий: в обоих случаях происходит практически полное участие функциональных групп модифицированных кремнезёмов в реакциях гидросилилирования с образованием поверхностных химических соединений со связью Si—C. Это может свидетельствовать в пользу образования на поверхности кремнезёма координационных комплексов катализатора с обоими реагентами (силан и олефин). С помощью ИК-спектроскопии получено экспериментальное подтверждение данного вывода: для гидридкремнезёма, находящегося в контакте с катализатором Спейера, наблюдается исчезновение полосы поглощения $\nu(\text{Si}-\text{H})$ при 2204 см^{-1} ; для винилкремнезёма в аналогичных условиях исчезают полосы поглощения $-\text{CH}=\text{CH}_2$ -группы в области 3070 и 1650 см^{-1} . Исследование системы, включающей гидридкремнезём, изопропиловый спирт, платинохлористоводородную кислоту и 1-децен, с помощью электронной спектроскопии (табл. 1) позволяет сделать вывод об адсорбции катализатора Спейера на поверхности гидридкремнезёма, что может способствовать построению координационных комплексов, ответственных за осуществление процесса гидросилилирования. Для систем гидридкремнезём + катализатор Спейера и 1-децен + катализатор Спейера обнаружено гипсохромное смещение полосы заряда Pt(II) 249 нм , что согласуется с предположением о возможности координации катализатора как по Si—H, так и по связям C=C.

Реакции твердофазного гидросилилирования с участием групп $\equiv\text{Si}-\text{H}$ кремнезёма. Группы $\equiv\text{Si}-\text{H}$ на поверхности кремнезёма могут быть получены и без использования гидросиланов — в результате термодеструкции метоксикремнезёма. Осуществляя процессы метоксирования, последующего термического разложения привитых метоксигрупп и процесса твердофазного гидросилилирования с олефинами, можно получить на поверхности кремнезёма химические соединения со связью Si—C без использования кремнийорганических реагентов. Нами была осуществлена указанная цепочка химических превращений, приводящая к образованию связи Si—C путем каталитического и термического гидросилилирования с участием простых и функциональных олефинов. Например, при твердофазном гидросилилировании 1-алкенов (рис. 5) одновременно с уменьшением интенсивности полосы поглощения групп $\equiv\text{Si}-\text{H}$ увеличивается интенсивность полос поглощения, соответствующих

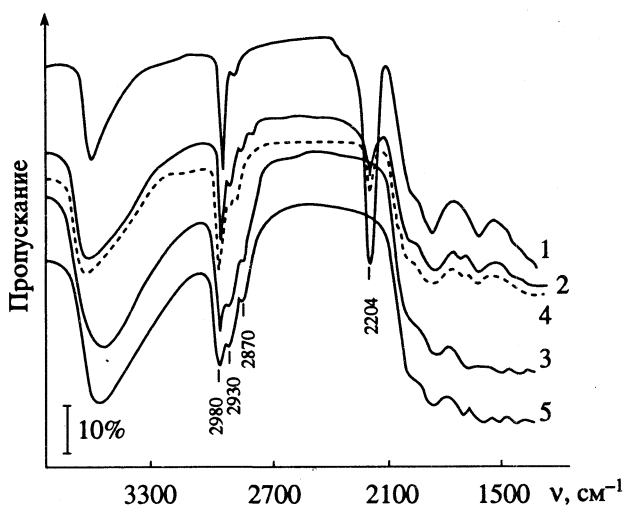


Рис. 3. ИК-спектры гидридкремнезёма (1), обработанного ацетилацетоном в присутствии катализатора и откачанного 1 ч при 300°C (2), обработанного ацетилацетоном в автоклаве в течение 3 ч при 300°C и откачанного 1 ч при 300°C (3), после обработки (2, 5) парами воды и пиридина при комнатной температуре в течение 17 ч и откачки 1 ч при 300°C (4, 5 соответственно).

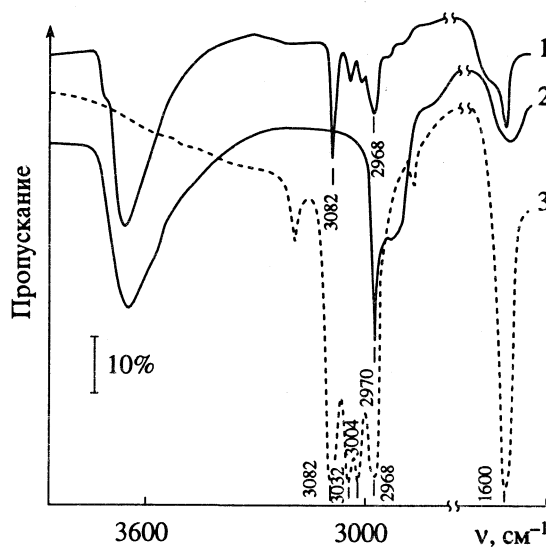


Рис. 4. ИК-спектры винилкремнезёма, вакуумированного 1 ч при 300°C (1), после кипячения в метилдихлорсилане 2 ч и откачанного при 300°C (2); 3 — ИК-спектр винилтрихлорсилана.

ющих валентным колебаниям C—H-связей в метиленовых (2930 , 2855 см^{-1}) и метильных (2980 , 2900 см^{-1}) группах. Это доказывает превращение групп $\equiv\text{Si}-\text{H}$, возникающих при терморазложении метоксикремнезёма (рис. 5, спектры 2, 3), в химически закрепленные углеводородные радикалы.

Обнаружено, что при термическом гидросилилировании кремнезём с группами $\equiv\text{Si}-\text{H}$ более

Таблица 1. Характеристики электронных спектров пропускания для систем, включающих катализатор Спейера (I), 1-децен (II) и гидридкремнезем (III) (Δ – полуширина полосы поглощения, см^{-1} ; λ_{max} , нм)

λ_{max}	Δ	λ_{max}	Δ	λ_{max}	Δ	λ_{max}	Δ	λ_{max}	Δ	λ_{max}	Δ
I		I + II		I + III		II		II + III		I + II + III	
215	1765.5	217	4320.9	208	1896.2	228	4901.1	221	5041.1	216	4454.6
249	2043.5	235	3000.4	223	1183.4	247	1925.5	238	1462.3	234	2212.4
272	1185.2	271	1878.7	242	2738	291	1776.1	278	712.0	273	2493.2
293	960.6	301	1765.6	274	2366.5	331	2062.1	306	2473.6	314	2389.8
324	2333.5	334	1703.5	305	1263.5	376	1040.2	353	2299.3	347	486.2
		368	1517.2	388	1754.1			406	1578.6	368	1600.4
		411	1497.6							417	993.3

реакционноспособен, чем гидридкремнезем с группами $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$. При 200°C группы $\equiv\text{Si}-\text{H}$ гидридкремнезема вступают в реакцию твердофазного гидросилилирования 1-алкенов, а группы $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$ остаются без изменения. Различие в реакционной способности сохраняется и при более высоких температурах, когда в гидроси-

лировании принимают участие группы $\equiv\text{Si}-\text{H}$ и $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$ гидридкремнезема. Одно из возможных объяснений большей активности групп $\equiv\text{Si}-\text{H}$ в реакции с 1-алкенами – индуктивное влияние электроноакцепторных заместителей на величину эффективного положительного заряда атома кремния гидридкремнезема. Иными словами, глубина реакции твердофазного гидросилилирования зависит от электрофильности атома кремния в гидридкремнезе. Эти результаты согласуются с данными [5] об увеличении скорости реакции гидросилилирования 1-гептена в присутствии катализатора Спейера с уменьшением электронной плотности на атоме водорода гидридсиланов в ряду $\text{Et}_3\text{SiH} < \text{Et}_2\text{SiHCl} < \text{EtSiHCl}_2 < \text{HSiCl}_3$, а также сведениями о том, что скорость гидролиза гидридсиланов увеличивается при наличии в молекуле электроноакцепторных групп [6]. На основании полученных нами спектральных данных об образовании промежуточных комплексов, включающих гидридкремнезем, катализатор Спейера и 1-олефин, можно также сделать вывод о том, что внутрикомплексные превращения, приводящие к продуктам твердофазного гидросилилирования, относятся к процессам нуклеофильного присоединения по атому кремния. Таким образом, рост электрофильности атома кремния в гидридкремнезе и увеличение комплексообразующей способности олефина должны приводить к возрастанию выхода продукта твердофазного гидросилилирования.

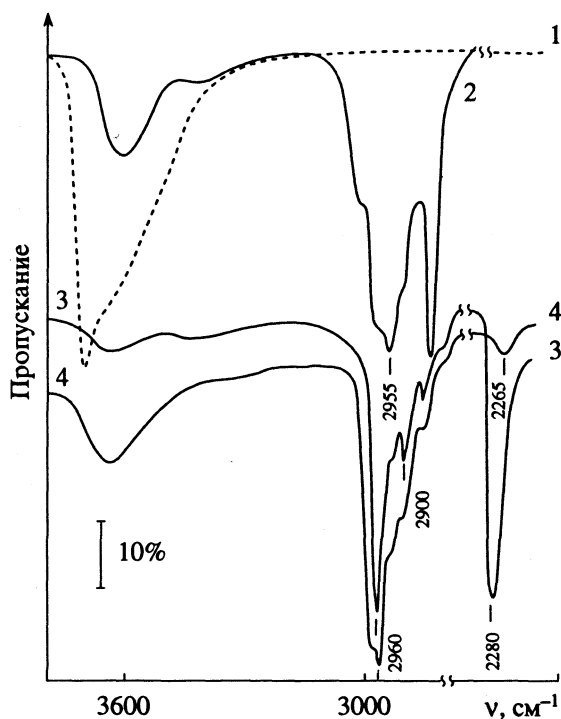


Рис. 5. ИК-спектры кремнезема, вакуумированного 2 ч при 400°C (1), после обработки метиловым спиртом 3 ч при 380°C и вакуумирования 1 ч при 300°C (2), после термовакуумирования при 700°C в течение 40 мин, обработки парами гексаметилдисилазана 1 ч при 100°C и вакуумированного 1 ч при 400°C (3), последующего взаимодействия с 1-октеном и откачки 1 ч при 300°C (4).

Представленные результаты существенно расширяют экспериментальные возможности при получении дисперсных кремнезёмов с химически модифицированной поверхностью. Путём твердофазного гидросилилирования синтезированы кремнезёмы, гидрофобность которых сравнима с

тефлоном, получены гидролитически устойчивые кремнеземные сорбенты ионов тяжелых и переходных металлов и стабильные металлокомплексные гетерогенные катализаторы жидкофазного гидросилилирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юрьев В.П., Салимгареева И.М. Реакция гидросилилирования олефинов. М.: Наука, 1982. 224 с.
2. Тертых В.А., Белякова Л.А., Симуров А.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1409.
3. Тертых В.А., Белякова Л.А., Симуров А.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 3. С. 647.
4. Яцимирский К.Б., Малькова Т.В. // Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. Л.: Химия, 1964. С. 102 - 116.
5. Лукевиц Э.Я. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 3. С. 507.
6. Петров А.Д., Миронов В.Ф., Пономаренко В.А., Чернышев Е.А. Синтез кремнийорганических мономеров. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 551 с.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 541.1:62-278

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В МЕМБРАНАХ ТИПА НАФИОН МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 1993 г. Ю. К. Товбин, Ю. А. Дьяков, Н. Ф. Васюткин

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

Методом молекулярной динамики исследованы структурные и динамические характеристики молекул воды в мембранах типа Нафлон в литиевой форме при отношении числа катион/вода, равном шести. Установлено, что четыре молекулы воды образуют гидратную оболочку лития, которую условно можно трактовать как плоский квадрат. Получены оценки для коэффициентов самодиффузии гидратированного катиона лития и "свободной" воды.

В настоящее время имеется достаточно обширный материал по структурным и транспортным свойствам перфторированных сульфокатионитовых мембран (ПСМ) типа Нафлон [1]. Однако их молекулярная интерпретация недостаточно однозначна, что затрудняет взаимосвязь различных экспериментальных данных. В частности, неоднозначна интерпретация данных по ЯМР-релаксации [2, 3] и, как следствие, нет ясности в представлениях о механизме избирательного переноса катионов через мембрану и о роли воды в этом процессе, хотя результаты [1 - 3] указывают на сильную зависимость транспортных и селективных свойств ПСМ от их влагосодержания (в сухих мембранах отсутствует ионная проводимость). С целью изучения влияния молекул воды на процесс миграции катиона между двумя соседними ионогенными группами SO_3^- в матрице ПСМ (литиевая форма) проведено исследование диффузии молекул воды методом молекулярной динамики.

Рентгеноструктурные исследования указывают, что ПСМ представляет собой аморфную матрицу, ее микроструктура определяется свойствами мономерного звена основной полимерной цепи $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-\text{C}^*\text{F}-$, ($n = 6 - 13$) и боковой цепи $(*\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3^-\text{Kt})$, где * — место ответвления, Kt — катион (H, Li, Na и т.д.)). В работе [4] была предложена схема бислойных стенок каналов мембраны, образованных плотноупакованными основными полимерными цепями, в которой боковые цепи свисают внутрь каналов. На основе имеющейся совокупности экспериментальных данных [1] в работе [5] была предложена трехмерная структурная модель аморфной части ПСМ, которую можно использовать для молекулярно-динамического (МД) исследования.

В данной работе ячейка МД-эксперимента представляет собой параллелепипед: по оси z размер ячейки равен ширине щелевидной поры

$L_1 = 3.8$ нм, по осям x и y размеры одинаковы и равны удвоенному среднему расстоянию между боковыми цепями ($l = 0.89$ нм), данное значение l удобно и тем, что его можно использовать в качестве радиуса обрезания потенциала [6]. В результате внутри ячейки находится восемь боковых цепей, состоящих из 21 атома каждая. Исследование проводилось при условии, что на каждую сульфогруппу приходится по шесть молекул воды.

Расчет потенциальной энергии проводился в атом-атомном приближении. Учитывались леннард-джонсовские и кулоновские составляющие. Для молекулы воды использовался модифицированный потенциал SPC [7]. Это трехточечная модель, в которой заряды центрированы на атомах, леннард-джонсовские вклады присутствуют у всех атомов. Используемые параметры потенциалов взаимодействия рассматриваемых атомов представлены в табл. 1. Леннард-джонсовские параметры взаимодействия $\text{Li}^+-\text{H}_2\text{O}$ подобраны так, чтобы энергия в минимуме потенциальной кривой была равной 144 кДж/моль, а минимум находился при 1.86 Å, что соответствовало данным, определенным из аррениусовских кривых для температурных зависимостей константы равновесия гидратации иона Li^+ [8]. Остальные леннард-джонсовские параметры получены с помощью правил комбинирования Лоренца-Бертелотта [9].

Квантово-химическое исследование показало [10], что при удалении катиона лития отрицательный заряд не локализован на сульфогруппе, а распределен по длине боковой цепи. Это распределение зарядов использовалось в ходе расчета кулоновской составляющей потенциала взаимодействия боковой цепи в атом-атомном приближении с катионом лития и с молекулами воды.

Предварительные оценки потенциальной энергии показали, что потенциалы взаимодействия молекул воды с группами $>\text{CF}_2$, образу-

щими “стенки” щелевидной поры, и с группами $>CF_2$ и $-CF_3$ в боковой цепи можно аппроксимировать следующим образом. Для стенок поры принят потенциал 9 - 3, учитывающий взаимодействие с глубинными атомами с параметрами, соответствующими атому F [11]. Заряд эффективного атома взят равным сумме зарядов вошедших в него реальных атомов. Группа SO_3^- рассматривалась без упрощений. В результате общее число частиц в боковой цепочке сократилось до 11 (не считая атома лития).

Расчет кулоновского вклада проводился по методу Эвальда [6]. В методе МД использовалась стандартная процедура проведения численного эксперимента [6] за исключением применения метода Рунге–Кутты при интегрировании уравнений движения катионов лития и молекул воды с целью повышения точности расчетов. Ниже представлены полученные структурные и динамические характеристики воды в ПСМ.

На рис. 1 показаны функции радиального распределения ($g_{ij}(r)$ – плотность условной вероятности нахождения частицы j на расстоянии r от центральной частицы i):

$$g_{ij}(r) = N_{ij}(r, \Delta r) / 4\pi r^2 \Delta r c_j,$$

где $N_{ij}(r, \Delta r)$ – число частиц j , попавших в сферический слой радиуса r и толщиной Δr вокруг частицы i , c_j – средняя концентрация частиц j . Кривая 1 относится к паре вода–вода, ее сравнение с анало-

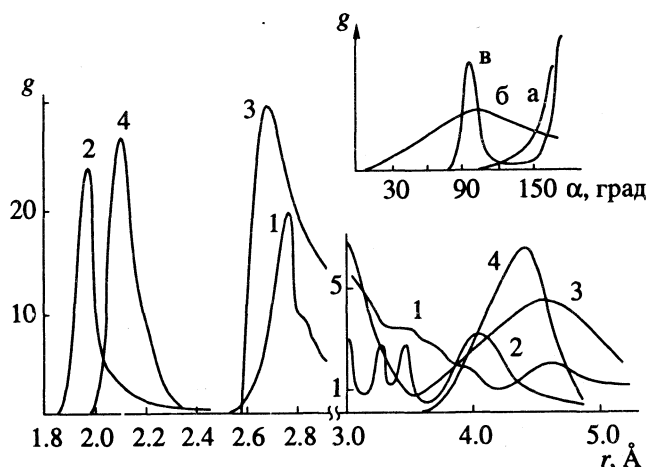


Рис. 1. Функции радиального распределения: 1 – вода–вода в ПСМ, 2 – литий–вода в ПСМ, 3 – вода–вода в объемной воде, 4 – литий–вода в объеме электролита. На вставке показаны угловые функции распределений: а – литий–вода, б – вода–вода.

гичной зависимостью в объемной фазе показывает, что в ПСМ функция радиального распределения имеет больше максимумов, и они смещены в сторону больших значений r . Это свидетельствует о том, что структура более четко выражена (большая структурированность воды), однако сама упаковка более рыхлая, чем в объемной фазе чистой воды. Кривая 2 относится к паре литий–вода. На графике виден острый пик на рас-

Таблица 1. Параметры Леннарда-Джонса и заряды атомов боковой цепи ПСМ, молекулы воды и катиона лития

Атом	q, e	Вода				Li	
		$-A_O$	B_O	$-A_H$	B_H	$-A$	B
O [10]	–	282.00	283000	126.30	27310	22.836	10028.8
CF ₂ [11]	–0.2198	1212.84	3993016	737.87	711288	114.940	193813.6
CF [11]	0.5579	1212.84	3993016	737.87	711288	114.940	193813.6
CF ₃ [11]	–0.2041	1212.84	3993016	737.87	711288	114.940	193813.6
O [10]	–0.4190	282.00	283000	126.30	27310	22.836	10028.8
CF ₂ [11]	0.1297	1212.84	3993016	737.87	711288	114.940	193813.6
CF ₂ [11]	–0.3666	1212.84	3993016	737.87	711288	114.940	193813.6
S [10]	1.6304	745.61	1784000	420.83	273400	67.968	80094.6
O [10]	–0.7002	282.00	283000	126.30	27310	22.836	10028.8
O [10]	–0.7116	282.00	283000	126.30	27310	22.836	10028.8
O [10]	–0.6966	282.00	283000	126.30	27310	22.836	10028.8
Li [12]	1.0000	470.00	19200	167.00	3000	25.300	4483.2
O [7]	–0.6800	200.00	410000	3760.0	9700.0	470.00	19200
H [7]	0.3400	3760.0	9700	40.00	3800.0	167.00	3000
F(стенка) [11]	–	105.69	16790.07	49.839	1797.14	118.79	14675.76

Примечание. Потенциал взаимодействия взят в виде $U_{ij} = A_{ij}/R_{ij}^6 + B_{ij}/R_{ij}^{12} + Cq_iq_j/R_{ij}$, где $[A] = (\text{ккал/моль}) \text{ \AA}^6$, $[B] = (\text{ккал/моль}) \text{ \AA}^{12}$, $C = 332.156 (\text{ккал/моль}) \text{ \AA}/e^2$.

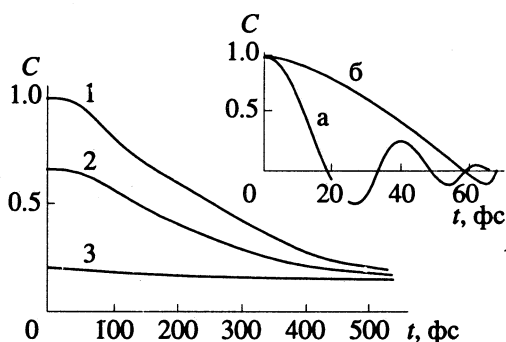


Рис. 2. Взаимные корреляционные функции скорости литий-вода: 1 – $r < 3 \text{ \AA}$, 2 – $3 < r < 9 \text{ \AA}$, 3 – $r > 9 \text{ \AA}$. На вставке показаны автокорреляционные функции скорости для молекул воды в гидратной оболочке лития (а) и в объемной воде (б).

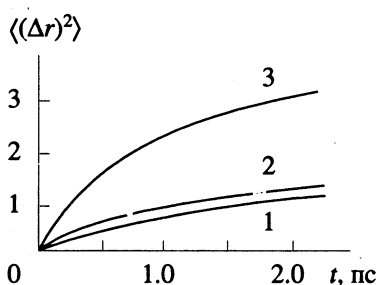


Рис. 3. Среднеквадратичные смещения катионов лития (1), молекул воды, окружающих литий (2) и более удаленных молекул (3).

стоянии $1.96 \text{ \AA}$ от катиона лития. Оценка числа молекул воды показывает, что на расстояниях от 1.9 до $2.2 \text{ \AA}$ находятся четыре молекулы воды. Анализ временной зависимости расстояния $r_{\text{Li-H}_2\text{O}}$ для каждой из них дает, что эти величины испытывают незначительные флуктуации.

На вставке рис. 1 показаны кривые углового распределения атомов воды вокруг катиона лития. Здесь функция углового распределения определяется как

$$g(\alpha) = N(\alpha, \Delta\alpha) / [2\pi r^2 \Delta r \cos \alpha - \cos(\alpha + \Delta\alpha)] c_{\text{H}_2\text{O}},$$

где r – радиус, при котором исследуется угловая зависимость (здесь выбрано $r = 1.74 \text{ \AA}$); Δr – толщина шарового слоя; α – угол, по которому исследуется угловая зависимость, $\Delta\alpha$ – шаг по углу. На кривой (а) показана угловая функция распределения литий-вода, где в качестве угла α выбран угол между направлениями дипольного момента молекулы воды и направлением из центра катиона лития к центру массы молекулы воды. Видно, что молекулы воды ориентированы к литию атомами кислорода, причем их дипольные моменты с высокой степенью точности направлены по радиусу. Другие кривые на вставке относятся к угловым функциям вода-вода: б – для угла между направлениями дипольных моментов молекул, в –

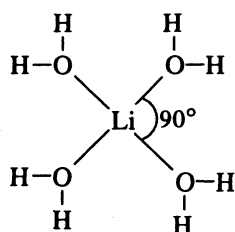
между направлениями радиус-векторов центров масс двух молекул воды, принадлежащих гидратной оболочке одного катиона лития (начало координат на катионе). Обе кривые имеют хорошо выраженные максимумы при $\alpha \approx 100^\circ$. Второй график, кроме того имеет и максимум в области $\alpha = 180^\circ$.

На рис. 2 показано характерное поведение корреляционных функций скоростей $C(t)$ литий-вода для различных расстояний. Для ближайших к литию молекул воды ($r < 3 \text{ \AA}$) функции имеют высокую степень корреляции (1), для средних расстояний ($3 < r < 9 \text{ \AA}$) функции имеют менее выраженную корреляционную зависимость и быстро спадающую с расстоянием, для больших расстояний ($r > 9 \text{ \AA}$) эти функции не дают корреляционных зависимостей. На вставке рис. 2 показаны автокорреляционные функции скорости для молекул воды в гидратной оболочке лития и в объемной фазе (последняя получена в предварительном численном эксперименте при $T = 300 \text{ K}$). Период колебаний молекул воды около лития в ~ 3 раза меньше, чем период колебаний молекул объемной воды. Следовательно, связь литий-вода более жесткая, чем связь вода-вода.

На рис. 3 показаны среднеквадратичные смещения катиона лития, молекул воды, ближайших к литию, и более удаленных молекул воды. Видно, что смещения молекул воды, окружающих катион, незначительно отличаются от смещения катиона за то же время и существенно меньше аналогичного смещения удаленных (“свободных”) молекул воды. На больших временах зависимости линейны, и из соотношения Эйнштейна-Смолуховского можно оценить коэффициенты диффузии свободных молекул воды ($D = 6.9 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$) и гидратированного комплекса лития $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ ($D = 0.2 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$), пренебрегая различием между смещениями лития и ближайших к нему молекул воды.

На основании проведенного МД-эксперимента можно считать, что четыре ближайшие к катиону молекулы воды образуют “жесткую” структуру – гидратную оболочку, свойства которой существенно отличаются от свойств остальных молекул воды. Это хорошо согласуется с результатами анализа данных ЯМР [1–3]. Гидратная оболочка прочно связана с катионом лития и перемещается в пространстве щели как целое, образуя комплекс $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4$. На основе данных рис. 1 можно указать наиболее вероятную пространственную структуру гидратного комплекса. Если четыре ближайших молекулы воды поместить в вершинах тетраэдра с равными сторонами, то расстояние между соседними молекулами будет $r = 2r_0\sqrt{2/3} = 3.23 \text{ \AA}$, где $r_0 = 1.96 \text{ \AA}$ (кривая 2 рис. 1). Однако на кривой 1 рис. 1 максимуму отвечает $r = 2.74 \text{ \AA}$, следовательно, модель тетраэдра с

равными сторонами не подтверждается. Наличие одного максимума при $2.74 \text{ \AA}$ может соответствовать пространственной фигуре октаэдра, у которого в основании находится квадрат с характерным размером $r = r_0 \sqrt{2} = 2.77 \text{ \AA}$, что хорошо соответствует кривым рис. 1. Учитывая результаты, представленные для угловых функций распределений, наиболее вероятное расположение молекул воды в комплексе $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ можно представить в виде плоской фигуры



Вершины октаэдра, находящиеся вне плоской фигуры, могут быть частично заполнены. Если катион находится рядом с ионогенной группой SO_3^- , то одна из этих позиций блокируется. Рост гидратации катиона увеличивает вероятность отрыва лития от ионогенной группы. В промежуточном положении катиона лития между ионогенными группами обе обсуждаемые вершины октаэдра могут быть заполнены молекулами воды. В этом случае возможность отрыва молекулы воды от комплекса $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ определяется ее мгновенными скоростями и потенциалом взаимодействия с окружающими частицами, а не конкретным положением в октаэдре. В силу малого влагосодержания конкретные состояния гидрат-

ных оболочек рассматриваемой мембраны могут сильно отличаться от наиболее вероятного состояния. Так, в мембране постоянно присутствуют катионы лития, имеющие в первой гидратной оболочке три молекулы воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. С. 237.
2. Волков В.И., Гладких С.Н., Тимашев С.Ф. // Хим. физика. 1983. Т. 2. С. 49.
3. Нестеров И.А., Волков В.И., Пухов К.К., Тимашев С.Ф. // Там же. 1990. Т. 9. С. 1155.
4. Озерин А.Н., Ребров А.В., Якунин А.Н. и др. // Высокмолекуляр. соединения. 1986. Т. А28. С. 254.
5. Товбин Ю.К., Васюткин Н.Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 524.
6. Allen M.P., Tildesley D. Computer simulation of liquids. Oxford: Univer. Press, 1987.
7. Маленков Г.Г., Франк-Каменецкий М.М., Гривцов А.Г. // Журн. структ. химии. 1987. Т. 28. С. 81.
8. Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 799.
9. Wiese H., Brickmann J. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1989. B. 93. S. 1464.
10. Васюткин Н.Ф., Воронцова И.К., Михейкин И.Д., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1302.
11. Schoen M., Hoheisel C., Beyer O. // Mol. Phys. 1986. V. 58. P. 699.
12. Fischer W., Brickmann J. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1982. B. 86. S. 650.

**МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА
ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ**

УДК 541.18

**КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА
ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ В НЕОДНОРОДНЫХ ПОРИСТЫХ СОРБЕНТАХ**

© 1993 г. Ю. К. Товбин, Е. В. Вотяков

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

Рассчитаны концентрационные зависимости коэффициента диффузии D молекул в микропорах и приповерхностных областях макропор. Учтены взаимодействия молекул со стенками пор и между собой (последние – в квазихимическом приближении). Рассмотрено влияние потенциала взаимодействия сорбат–сорбент, перескоков на разные расстояния для однородных стенок и поверхностного состава и строения для неоднородных стенок пор на зависимости D от θ (θ – средняя степень заполнения локального участка поры). Рассчитанные зависимости $D(\theta)$ имеют немонотонный характер, обусловленный послойным заполнением порового пространства. Вклады от неоднородности поверхности стенок проявляются при заполнении одного-трех приповерхностных слоев поры, в которых неоднородности модифицируют характер послойного заполнения.

Диффузия молекул в пористых материалах определяет в них многие кинетические характеристики процессов массопереноса [1 - 7]. Традиционно выделяется несколько механизмов массопереноса, среди которых наиболее важными являются свободномолекулярное (кнудсеновское) течение газа, вязкое течение газа, диффузия в режиме сплошной среды и поверхностная диффузия. В конретных условиях вклад каждого из указанных механизмов может преобладать. В реальных условиях процессы переноса могут осуществляться в широких областях изменений концентраций мигрирующих молекул. При этом может происходить смена механизмов переноса или разные механизмы могут давать соизмеримые вклады и их необходимо учитывать одновременно. Последняя задача в настоящее время решена только для разреженных газов [6]. Решить ее для произвольных концентраций очень сложно, поэтому ограничимся рассмотрением диффузии молекул сорбата в микропорах и в приповерхностных слоях мезопор, т.е. исключим свободномолекулярный и вязкий (гидродинамический) потоки молекул.

В рассматриваемом случае важную роль играет потенциал взаимодействия молекул со стенками поры. Притяжение молекул к стенкам поры приводит их в адсорбированное состояние, и важным становится вклад поверхностного механизма переноса. Этот эффект определяет характер диффузии в микропорах и вносит свой вклад при диффузии молекул в мезопорах.

В настоящей работе исследуется вид концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии молекул сорбата в микропорах и в приповерхностных областях мезопор. В реальных усло-

виях стенки пор энергетически и структурно неоднородны, что существенно усложняет теоретическое описание процессов переноса, поэтому влияние неоднородности стенок пор на коэффициенты диффузии до настоящего времени не исследовалось. Ниже рассмотрены простейшие примеры такого влияния для плоских поверхностей и поверхностей, содержащих ступени и столбики (столбики моделируют шероховатость неорганических и боковые цепи полимерных сорбентов).

Рассмотрим зависимости $D(\theta)$ для однородных стенок пор (θ – средняя степень заполнения локального участка поры). Для расчета коэффициентов диффузии воспользуемся результатами работы [8], в которой для описания распределения молекул в пространстве использована модель решеточного газа (дискретное распределение молекул), успешно применяемая для объемных растворов и границ раздела фаз [9, 10]. Для расчета скоростей элементарных процессов в работе [8] использованы основные положения теории абсолютных скоростей реакций [11] с привлечением кластерного подхода и учетом межмолекулярных взаимодействий [10].

Приповерхностная область сорбента представляется в виде набора сорбционных центров (узлов), которые составляют некоторую решеточную структуру (решетку). В узлах решетки может находиться не более одной молекулы. Каждому узлу ставится в соответствие его тип, который определяется энергией связи молекулы, находящейся в нем, с поверхностью (Q_q) и числом соседей, находящихся в его r -й координационной сфере ($z_q(r)$, $1 \leq r \leq R$, где R – максимальное число координационных сфер, соответствующих радиусу

потенциала взаимодействия между молекулами; тип узла обозначается индексом q , $1 \leq q \leq t$, t – полное число типов узлов решетки). Состав решетки описывается функцией распределения $f_q = N_q/N$, где N_q – число узлов типа q , N – число узлов решетки на единицу объема, $\sum_{q=1}^t f_q = 1$.

Локальное строение (окружение узла q) задается функциями распределения $d(q\{m\}R)$, которые характеризуют условную вероятность нахождения на решетке кластера с центральным узлом типа q , окруженного R координационными сферами. Состояние каждой координационной сферы задается значениями $m_{qp}(r)$ (число узлов типа p , находящихся на расстоянии r от центрального узла q); их сокращенная запись $q\{m\}R$;

$$\sum_{p=1}^t m_{qp}(r) = z_q(r), \quad 1 \leq q \leq t, \quad 1 \leq r \leq R.$$

Условия нормировки для этих функций имеют вид

$$\sum_{\sigma(q,R)} d(q\{m\}R) = 1,$$

где $\sigma(q,R)$ – число различных наборов $q\{m\}R$ для узла типа q . Усредненное описание распределения пар узлов разного типа qp , находящихся на расстоянии r , дается функциями $d_{qp}(r)$, характеризующими условную вероятность нахождения узла p на расстоянии r от узла q :

$$d_{qp}(r) = \sum_{\sigma(q,R)} d(q\{m\}R) m_{qp}(r) / z_q(r).$$

Для описания перескоков молекул между узлами разного типа на расстоянии ρ вводятся функции распределения с двумя центральными узлами qp : $d(qp\{\lambda\}R|\rho)$, которые характеризуют вероятность нахождения на решетке кластера с двумя центральными узлами q и p на расстоянии ρ и его R единых координационных сфер. Состояние узлов в r -й координационной сфере задается значениями $\lambda_{qp\xi}(\omega|\rho)$, определяющими число узлов типа ξ , находящихся на расстоянии r от одного из центральных узлов q (или p) и на расстоянии, большем чем r , от другого центрального узла p (или q), величины указанных расстояний однозначно определяют ориентацию данного узла ω относительно центральных узлов qp [8, 10]. Полный набор чисел $\lambda_{qp\xi}(\omega|\rho)$ обозначается как $\{\lambda\}R|\rho$, $1 \leq \omega \leq \pi_r$, $1 \leq r \leq R$, где π_r – число ориентаций в координационной сфере r . Условие нор-

мировки для данных функций распределений имеет вид

$$\sum_{\sigma(qp,R|\rho)} d(qp\{\lambda\}R|\rho) = 1,$$

где $\sigma(qp,R|\rho)$ – число различных типов координационных сфер кластеров с двумя центральными узлами qp на расстоянии ρ .

Коэффициент диффузии выражается через скорости элементарных перескоков молекул между узлами разного типа, находящихся на разных расстояниях ρ , следующим образом [8]:

$$D = \sum_p \rho^2 \sum_{q=1}^t \tilde{z}_q(\rho) f_q \sum_{p=1}^t d_{qp}(\rho) V_{qp}(\rho) T_{qp}(\rho), \quad (1)$$

где $\tilde{z}_q(\rho)$ – число путей перескоков из узла q на расстояние ρ в направлении диффузии, $V_{qp}(\rho)$ – скорость элементарного перескока из узла q на расстояние ρ в узел p ,

$$V_{qp}(\rho) = K_{qp}(\rho) \theta_{qp}^{Av}(\rho) \times$$

$$\times \sum_{\sigma(qp,R|\rho)} d(qp\{\lambda\}R|\rho) \times \\ \times \prod_{r=1}^R \prod_{\omega_r=0(1)}^{\pi_r} \prod_{\xi=1}^t [S_{qp\xi}^{Av}(\omega|\rho)]^{\lambda_{qp\xi}(\omega|\rho)}, \quad (2)$$

$$S_{qp\xi}^{Av}(\omega|\rho) = \sum_{i=A}^v \frac{\theta_{q\xi}^{Ai}(r_1) \theta_{p\xi}^{vi}(r_2)}{\theta_q^A \theta_p^v \theta_\xi^i} \times$$

$$\times \exp(\beta [\varepsilon_{q\xi}^*(r_1) + \varepsilon_{p\xi}^*(r_2) - \varepsilon_{q\xi}(r_1)]).$$

Здесь $K_{qp}(\rho)$ – константа скорости перескока молекулы из узла q в узел p на расстояние ρ ; $K_{qp}(\rho) = \hat{K}_{qp}(\rho) \exp[-\beta E_{qp}(\rho)]$, $\hat{K}_{qp}(\rho)$ – предэкспонента константы скорости перескока; $E_{qp}(\rho)$ – энергия активации перескока; $\varepsilon_{qp}(r)$ и $\varepsilon_{qp}^*(r)$ – энергетические параметры взаимодействия молекулы в узле q , находящейся в основном и переходном состояниях, с соседней молекулой, находящейся в основном состоянии на расстоянии r в узле p ; $\theta_{qp}^{ij}(r)$ – вероятность нахождения частицы i в узле q и частицы j в узле p на расстоянии r (термин частица означает молекулу, если $i = A$, или вакансию, если $i = v$),

$$\theta_{qp}^{iA}(r) + \theta_{qp}^{iv}(r) = \theta_q^i, \quad \theta_{qp}^{Aj}(r) + \theta_{qp}^{vj}(r) = \theta_p^j,$$

где θ_q^i – вероятность нахождения частицы i в узле q , $\theta_q^A + \theta_q^v = 1$. Функции θ_q^i и $\theta_{qp}^{ij}(r)$ описывают

равновесное распределение частиц по узлам неоднородной решетки. Для их определения необходимо решить систему уравнений размерности t относительно величин $\theta_q \equiv \theta_q^A$:

$$a_q P (1 - \theta_q) = \theta_q \Lambda_q,$$

$$\Lambda_q = \sum_{\alpha(q, R)} d(q \{m\} R) \prod_{r=1}^R \prod_{p=1}^t [S_{qp}(r)]^{m_{qp}(r)},$$

$$S_{qp}(r) = 1 + x_{qp}(r) t_{qp}(r),$$

$$t_{qp}(r) = \theta_{qp}^{AA}(r) / \theta_q = 2\theta_p / (\delta_{qp}(r) + b_{qp}(r)),$$

$$\delta_{qp}(r) = 1 + x_{qp}(r) (1 - \theta_q - \theta_p),$$

$$b_{qp}(r) = \{ [\delta_{qp}(r)]^2 + 4x_{qp}(r) \theta_q \theta_p \}^{1/2},$$

$$x_{qp}(r) = \exp(-\beta \varepsilon_{qp}(r)) - 1;$$

$$\beta = (k_B T)^{-1}; \quad \theta(P) = \sum_{q=1}^t f_q \theta_q,$$

где a_q – константа Генри для узла q , $a_q = a_q^0 \exp(\beta Q_q)$, a_q^0 – предэкспонента константы Генри; функция Λ_q учитывает взаимодействие молекул между собой, формула (3) выписана в квазихимическом приближении [10]. Дифференцирование системы уравнений (3) по среднему заполнению решетки θ дает выражение для функции $T_{qp}(\rho)$ в формуле (1):

$$T_{qp}(\rho) = \frac{d}{d\theta} \ln \left[\frac{a_q (1 - \theta_q) P}{(1 - t_{pq}(\rho)) S_{qp}(\rho)} \right]. \quad (4)$$

Формулы (1) – (4) позволяют отразить свойства многих реальных сорбционных систем. Для качественного анализа введем ряд упрощений, связанных с зависимостью молекулярных параметров от типов узлов, содержащих молекулы сорбата: $a_q^0 = a^0 = 1$, $\hat{K}_{qp}(\rho) = \hat{K}(\rho) = 1$, $\varepsilon_{qp}(r) = \varepsilon(r)$, $\varepsilon_{qp}^*(r) = \varepsilon^*(r)$, $1 \leq q, p \leq t$, для простоты принято $\varepsilon^*(r) = \varepsilon(r)/2$, $R = 1$, так как потенциал молекул считается типа Леннард-Джонса, т.е. быстро спадающий: $\varepsilon(1) = \varepsilon$. Величины $E_{qp}(\rho)$ задавались на основе принципа мультипликативности [12]:

$$E_{qp}(\rho) = E_{\alpha\gamma}(\rho) + E_q^A - E_\alpha^A + E_p^V - E_\gamma^V,$$

где E_q^A и E_q^V – энергии активации десорбции и адсорбции соответственно, α и γ – “опорные” индексы; $E_q^A - E_q^V = Q_q$ и $E_p^V / Q_q = \eta$. В модели приня-

то, что с увеличением дальности перескока энергии активации молекулы возрастает:

$$E_{\alpha\gamma}(\rho) = E_{\alpha\gamma}(1) + B(\rho - 1), B = \text{const.}$$

При этих предположениях

$$E_{qp}(\rho) = E_{\alpha\gamma}(1) + B(\rho - 1) + (1 + \eta) (Q_q - Q_\alpha) + \eta (Q_p - Q_\gamma).$$

В качестве “опорных” индексов приняты узлы, относящиеся к объему газовой фазы:

$$E_{\alpha\gamma}(1) = Q_\alpha = Q_\gamma = 0,$$

а для других параметров принято: $B = Q_1/3$, $\eta = 0.1$. Рассматривалась щелевидная пора шириною κ слоев, в двух других направлениях пора считалась бесконечной. Температура системы определялась по отношению к критической температуре в квазихимическом приближении $\beta_c \varepsilon = 2 \ln(z/(z - 2))$ [13], решетка кубическая, $z = 6$; принималось $\tau = \beta_c / \beta = 1.1$. Размерность коэффициента диффузии на всех рисунках равна σ^2/c , где σ – толщина слоя (величина порядка диаметра молекулы).

На рис. 1 показаны концентрационные зависимости коэффициента диффузии в поре с однородными стенками. На вставке приведена схема поры с $\kappa = 4$, поясняющая принцип присвоения индекса типа узла: узлы первого слоя считаются узлами первого типа, узлы второго слоя – узлами второго типа и т.д. Число типов узлов равно $t = \kappa/2$ для четного κ и $t = (\kappa + 1)/2$ для нечетного κ , пора считается зеркально-симметричной. Энергия связи молекулы ($Q_q = Q(k)$) рассчитывается с учетом взаимодействия с обеими стенками поры

$$Q(k) = \Phi(k) + \Phi(\kappa - k + 1),$$

где $\Phi(k)$ – потенциал взаимодействия со стенкой. Использовались потенциалы $\Phi(k) = \varepsilon_A / k^n$; $n = 3$ соответствует потенциалу Ми 3–9, $n = 4$ – потенциалу 4–6 и $n = 6$ – потенциалу 6–12, т.е. $\Phi(k)$ относится к притягивающей ветви потенциала, а отталкивательная ветвь учитывается решеткой.

Качественно концентрационная зависимость коэффициента диффузии имеет следующие особенности. Сначала происходит уменьшение $D(\theta)$, так как при малых θ большинство молекул притягивается стенками, и они находятся в первом слое. По мере заполнения первого слоя коэффициент диффузии уменьшается вследствие притяжения молекул между собой и уменьшения доли соседних свободных узлов первого слоя, в которые молекула может мигрировать. Молекулам становится более выгодно находиться во втором слое и мигрировать в нем. Во втором слое притяжение молекул стенкой значительно слабее, чем в первом слое, и численное значение коэффициента диффузии резко возрастает. Когда количество молекул во втором слое становится достаточно большим для того, чтобы их взаимное влияние было существенным, зависимость $D(\theta)$ начинает быстро ослабевать. В общем случае такая ситуа-

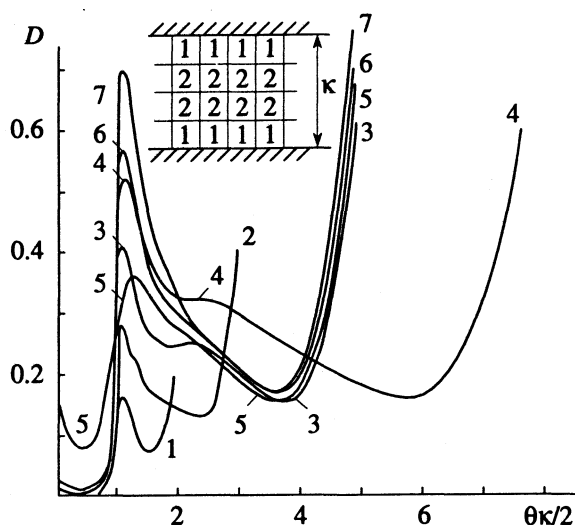


Рис. 1. Зависимости $D(\theta)$ для пор с однородными стенками при $\rho^* = 1$, $n = 3$ (1 - 5), 4 (6), 6 (7), $\kappa = 4$ (1), 6 (2), 10 (3, 5 - 7), 16 (4); $\epsilon_A = 16.8$ (1 - 4, 6, 7), 8, 4 (5), $\epsilon = 2.1$ кДж/моль.

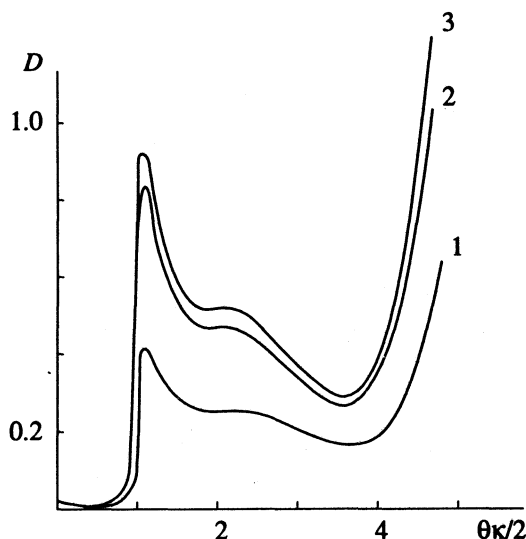


Рис. 2. Влияние дальних скачков молекул на $D(\theta)$ в порах с однородными стенками, $\rho^* = 1$ (1), 2 (2), 4 (3), остальные параметры, как для кривой 3 рис. 1.

ция может реализоваться и для следующих слоев, при переходе от слоя к слою возможно увеличение коэффициента диффузии. Такое послойное заполнение пространства определяется радиусом потенциала взаимодействия молекула-стенка поры, и оно четко проявляется с уменьшением температуры системы [14]. В соответствии с этим будет изменяться и характер зависимости $D(\theta)$ по мере заполнения поры.

На рис. 1 сорбционные свойства узлов в третьем и четвертом слоях близки друг к другу; их заполнение происходит почти "одновременно", поэтому зависимость $D(\theta)$ спадает с меньшей скоростью вследствие взаимного притяжения молекул. Когда заполнение всей поры становится близким к предельному, дальнейшее увеличение числа молекул требует значительного роста давления в газовой фазе, поэтому при больших θ значение $D(\theta)$ увеличивается за счет функции $T_{gr}(\rho)$ (4). Зависимость $D(\theta)$ в области малых и больших заполнений поры аналогична такой же зависимости для плоских или объемных решеток [10]; в промежуточной области ход кривой определяется особенностями системы. Кривые 1 - 4 рис. 1 рассчитаны для различных ширины пор, кривые 3 и 5 отличаются параметром ϵ_A , а кривые 3, 6, 7 - параметром n , однако $\epsilon_A = \text{const}$. Положение максимума, связанного с заполнением второго слоя, практически не зависит от параметров системы, а величина максимума зависит от энергии активации миграции во втором слое: чем меньше Q_2 , тем больше его величина. Максимум для третьего слоя проявляется значительно менее отчетливо.

На рис. 2 показано влияние перескоков молекул между вторыми и более далекими соседями на ход кривой $D(\theta)$. Увеличение длины скачков

приводит к росту максимума во втором слое (его положение остается без изменения), а также к более раннему увеличению $D(\theta)$ при больших заполнениях поры. Качественно ход кривой сохраняется. Величина изменения максимума определяется значениями $E_{gr}(\rho)$: чем меньше энергия активации миграции увеличивается с ростом ρ , тем сильнее увеличивается $D(\theta)$.

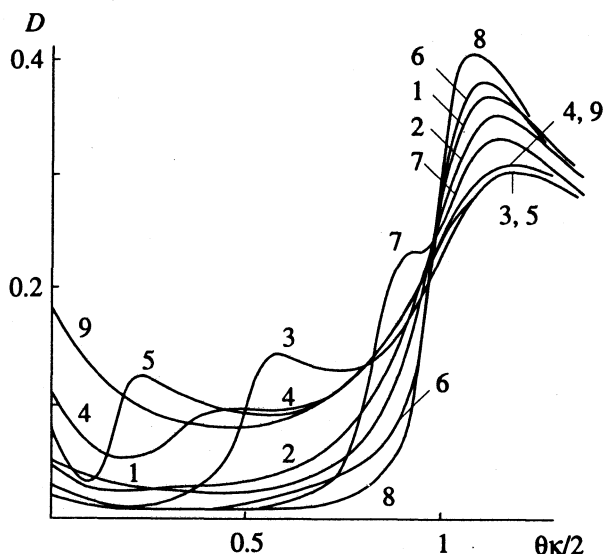


Рис. 3. Зависимости $D(\theta)$ для поры с гладкими неоднородными стенками при $\epsilon_{A_1} = 5.88$, $\epsilon_{A_2} = 2.94$ кДж/моль, $\kappa = 6$ и $\tilde{f}_1 = 0.5$ (1 - 3), 0.15 (4, 5), 0.85 (6, 7). Строение поверхности регулярное (1, 4, 6), хаотическое (2) и пятнистое (3, 5, 7). Кривые 8 и 9 относятся к однородным стенкам: при $\epsilon_A = 5.88$ и 2.94 кДж/моль соответственно.

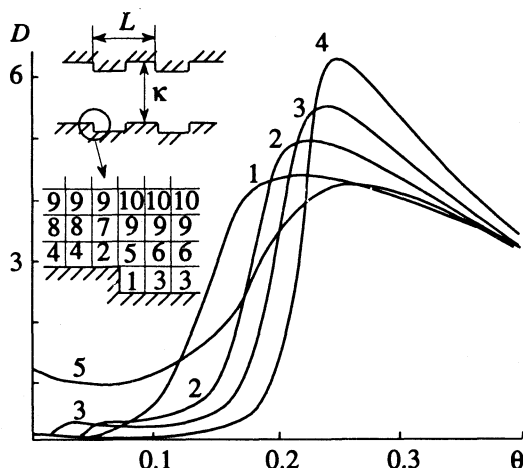


Рис. 4. Зависимости $D(\theta)$ для поры со ступенчатыми стенками при $\kappa = 9$, $Q_1 = 21$ (1 - 4) и 12.6 (5) кДж/моль, $Q_2 = 4.2$ (1 - 3, 5) и 12.6 (4), $Q_{q>4} = 0$, $L = 6$ (1), 10 (2, 4, 5), 20 (3).

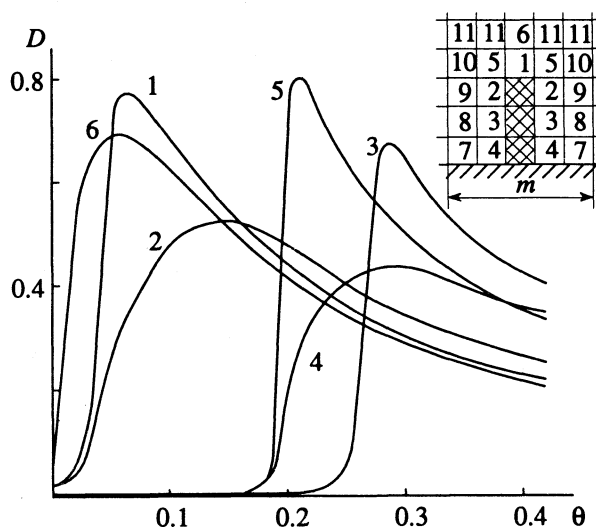


Рис. 5. Зависимости $D(\theta)$ для поры со столбиками при $\kappa = 10$, $Q_2 = Q_1$, $m = 5$ (1 - 5), 9 (6); $Q_1 = 21$ (1 - 3, 6), 8.4 (4), 0 (5); $Q_3 = 0$ (1, 5), 2 (2, 4, 6), 21 (3); $Q_4 = 0$ (1), 8.4 (2, 6), 21 (3 - 5); $Q_7 = 0$ (1, 2, 6), 21 (3 - 5) кДж/моль.

На рис. 3 показаны концентрационные зависимости коэффициента диффузии в порах с плоскими неоднородными стенками. Поверхности пор состоят из атомов двух сортов, их доли обозначены соответственно через $\tilde{f}_1$ и $\tilde{f}_2$, $\tilde{f}_1 + \tilde{f}_2 = 1$, индекс 1 относится к узлам с большей энергией связи. В этих расчетах индекс типа узла приповерхностной области связан с номером слоя и типом узла в слое по правилам, определенным в работе [15]. Отличия в данной работе связаны с тем, что энергия молекулы в каждом слое зависит от вкладов обеих стенок пор. Кривая 8 соответствует случаю, когда стенки поры состоят только из атомов первого сорта, а кривая 9 – только из

атомов второго сорта. В остальных случаях стенки имеют промежуточный состав. Кривые 1, 4, 6 относятся к регулярному строению поверхностей, а кривые 3, 5, 7 – к пятнистому. Они иллюстрируют весь диапазон изменения строения поверхности при фиксированном ее составе.

Правила описания структуры поверхностей указаны в [10]. Наибольшее отличие от кривых $D(\theta)$ для однородных поверхностей проявляется при пятнистом строении. Переход от заполнения узлов первого сорта к заполнению узлов второго сорта сопровождается дополнительным максимумом $D(\theta)$ в пределах первого слоя, его положение с увеличением $\tilde{f}_1$ сдвигается к большим значениям θ . Для стенок с регулярным и хаотическим строением (кривая 2) указанная особенность менее выражена или отсутствует. Во всех случаях поверхностная диффузия определяется распределением узлов с сильной связью при малых заполнениях. Данные зависимости могут быть сильно изменены, если на поверхности реализуется двумерная конденсация молекул. Однако этот вопрос выходит за рамки данного сообщения. Вклад неоднородности поверхности наиболее сильно проявляется в первом слое. Влияние неоднородности поверхности на заполнения второго и следующих слоев рассмотрено в работе [15]. На вид кривой $D(\theta)$ для тех же слоев оно проявляется так же, как и для однородной поверхности (см. выше). Небольшие количественные отличия связаны с различиями типов узлов приповерхностной области, вносимыми разными атомами поверхности.

Более сильное влияние на характеристики диффузии молекул в приповерхностной области могут оказывать структурные неоднородности поверхности пор. В качестве примера таких неоднородностей рассматриваются поверхности с моноатомными ступенями и со столбиками. В первом случае ступени считались направленными перпендикулярно плоскости рисунка (рис. 4), длина ступени L , половина длины приходится на выступ (см. вставку на рис. 4). Для качественного анализа были использованы следующие параметры энергий связей: Q_1 – для узлов у основания ступени, Q_2 – для узлов на краю террасы, Q_3 и Q_4 – для узлов на “гладких” участках поверхности, для простоты принималось $Q_3 = Q_4 = (Q_1 + Q_2)/2$. Остальные энергии связи считались нулевыми (см. распределение типов узлов на вставке рис. 4). Изотермы на ступенчатых поверхностях рассмотрены в работе [16]. По оси абсцисс отложена доля от полного объема поры. Кривые 2, 4, 5 иллюстрируют влияние энергетической неоднородности разных участков поверхности, кривые 1 - 3 – влияние длины ступени. Общие закономерности влияния неоднородности поверхности близки к рассмотренным выше для плоской стенки поры, однако положение максимума $D(\theta)$ несколько меняется и сам он выражен не так резко, поскольку основ-

ные процессы разыгрываются в двух приповерхностных слоях, а не в одном поверхностном слое.

Еще более заметное отличие от гладких поверхностей иллюстрируют данные рис. 5, рассчитанные для столбика, находящегося на площадке размером $m \times m$ (см. вставку рис. 5). Ненулевые значения Q_q относились к узлам: 1 и 2 – верх столбика ($Q_1 = Q_2$), 3 – боковой участок, 4 – основание столбика, 7 – плоская часть стенки поры; анализ проводился для трех типичных ситуаций: а) столбик притягивает молекулы сильнее, чем стенка ($Q_1, Q_3 > Q_4, Q_7$), – кривые 1 и 2; б) столбик и стенка одинаково притягивают молекулы ($Q_1 = Q_3 = Q_4 = Q_7$) – кривая 3; в) стенка поры притягивает молекулы сильнее, чем столбик, – кривые 4 и 5. Кривая 6 рассчитана с параметрами кривой 2 для меньшей концентрации столбиков. Указанные изменения свойств поверхности резко меняют положение и величину максимума $D(\theta)$, так как процесс заполнения узлов реализуется в нескольких приповерхностных слоях. Изотермы рассматриваемой поверхности приведены в работе [16]. При полном заполнении поры все кривые монотонно поднимаются с ростом θ , как было показано на рис. 1 и 2.

Проведенный анализ концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии молекул сорбата в узких порах и в приповерхностных областях мезопор показал, что на величину $D(\theta)$ влияют все молекулярные свойства системы адсорбент–адсорбат. Характерная особенность рассчитанных кривых – сильная зависимость от локальной концентрации молекул на рассматриваемом участке пор. Это не подтверждает обычно применяемое предположение о постоянстве коэффициента диффузии при рассмотрении вкладов поверхностной диффузии в процессах массопереноса в пористых материалах. Полученные в работе [8] выражения для локальных кинетических характеристик позволяют учесть главные реальные свойства системы адсорбент–адсорбат (неоднородность поверхности и межмо-

лекулярные взаимодействия) и учесть их при расчете макроскопических характеристик диффузионного массопереноса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barrer R.M.* Diffusion in and through solids. Cambridge: Univer. Press, 1941.
2. *Carman P.C.* Flow of gases through porous media. L.: Butterworths, 1956.
3. *Satterfield C.N.* Mass transfer in heterogeneous catalysis. Cambridge: M.I.T. Press, 1970.
4. *Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г.* Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 362 с.
5. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 319 с.
6. *Мейсон Э., Малинаускас А.* Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир, 1986. 200 с.
7. *Мамлеев В.Ш., Золотарев П.П., Гладышев П.П.* Неоднородность сорбентов. Алма-Ата: Наука, 1989. 287 с.
8. *Товбин Ю.К.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. С. 1423.
9. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 334 с.
10. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 287 с.
11. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 584 с.
12. *Товбин Ю.К.* // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 1453.
13. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 486 с.
14. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1597.
15. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // Там же. 1993. Т. 67. № 8. С. 1674.
16. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Там же. В печати.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 541.183:553.611:661.183.4

КОНЦЕНТРАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ГИДРОКСИЛОВ В МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИНАХ

© 1993 г. А. А. Агзамходжаев, Э. А. Арипов

Академия наук Республики Узбекистан, Институт химии, Ташкент

На основании значений концентрации гидроксидов в монтмориллонитовых глинах, определенных четырьмя независимыми методами (дейтерийообмен, ДТА, статический в вакууме и статический на воздухе) установлена наиболее вероятная кристаллохимическая структура монтмориллонита. Определенные величины концентраций ОН-групп сопоставлены с кристаллохимическими формулами, предложенными Гофманом и Эдельманом-Фавейе.

Изучение состояния гидроксильного покрова монтмориллонитовых глин важно не только для определения концентрации гидроксидов – одного из основных центров адсорбции [1 - 3], но и для установления местонахождения гидроксидов в структурных элементах минерала и составления кристаллохимических формул. Для монтмориллонита, как известно, признается равноправное существование двух кристаллохимических структур – предложенной Гофманом – $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и рекомендованной Эдельманом и Фавейе – $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Они в основном отличаются содержанием числа гидроксидов и кислорода в элементарной ячейке: согласно Гофману, в элементарной ячейке монтмориллонита – 4 гидроксидов, расположенных только в октаэдрическом слое, а по Эдельману и Фавейе – в элементарной ячейке монтмориллонита 12 гидроксидов, из них 4 в тетраэдрическом и 8 в октаэдрическом слое.

Таблица 1. Количество ОН-групп, приходящихся на одну элементарную ячейку монтмориллонитовых глин, определенное различными методами (I - IV)

Обра- зец	I		II		III		IV	
	a*	б	а	б	а	б	а	б
1	0.56	3.86	9.41	6.13	10.72	4.12	9.92	4.92
2	0.51	3.85	5.80	6.28	8.86	4.14	8.02	4.96
3	0.71	–	6.18	5.87	8.14	3.97	7.33	4.77
4	0.53	–	7.06	5.96	9.77	4.19	8.98	4.98
5	0.61	3.80	6.37	5.78	8.27	3.96	7.78	4.46

Примечание. Приведены данные для образцов монтмориллонитовых глин Азкамарского (1), Акойского (2), Таганского (3), Айбугирского (4) и Келесского (5) месторождений в интервале температур до 473 К (а) и 473 - 1273 К (б); а* – после откачки при 473 К.

Для установления наиболее вероятной структуры монтмориллонита необходимо сопоставить результаты различных исследований по определению количества структурных гидроксидов в монтмориллонитовых глинах, оттерированных при разных температурах. Для этого использовали экспериментальные данные по определению концентрации гидроксидов монтмориллонитовых глин четырьмя независимыми методами (дейтерийообмен (I), ДТА (II), статический в вакууме (III) и статический на воздухе (IV)). Результаты приведены в табл. 1.

По величинам содержания гидроксидов составлены кристаллохимические формулы монтмориллонитовых глин по Гофману и Эдельману-Фавейе, различающиеся количеством гидроксильных групп в октаэдрических и тетраэдрических ячейках. Значения содержаний ОН-групп монтмориллонитовых глин, тренированных в вакууме при 473 К, определенные методами дейтерийообмена и статическим методом в вакууме на весах Мак-Бена, хорошо согласуются с кристаллохимической формулой, предложенной Гофманом.

Монтмориллонитовые глины, оттерированные при 373 К, описываются кристаллохимической формулой Эдельмана-Фавейе, при 573 - 773 К – формулой Гофмана. Монтмориллониты, оттерированные до 373 К и выше 773 К, не могут быть описаны ни одной из выше приведенных кристаллохимических формул вследствие избытка гидроксидов (набухшее или воздушно-сухое состояние образца) или их недостатка (дегидроксилирование разрушением кристаллохимической решетки при термоактивации). Образцы монтмориллонита, оттерированные в интервале температур 393 - 573 К, не могут быть описаны формулой Эдельмана-Фавейе из-за нехватки ОН-групп и формулой Гофмана – вследствие их избытка.

Таким образом, при составлении кристаллохимической формулы монтмориллонитов необходимо руководствоваться: а) формулой Эдельмана–Фавейе для образцов в естественном виде и для образцов, предварительно высушенных при комнатной температуре; б) формулой Гофмана для образцов, оттренированных в условиях полного удаления физически сорбированной воды. Следовательно, формула Эдельмана–Фавейе удобна для описания процессов водопоглощения – набухания, гидратации и др., а формула Гофмана – для описания адсорбционных процессов монтмориллонитом из паровой фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 10. С. 2490.
2. Агзамходжаев А.А. Природа и проявление адсорбционных центров глинистых сорбентов в физической и химической адсорбции: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л., 1987. 32 с.
3. Агзамходжаев А.А., Арипов Э.А., Жданов С.П. // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов. Л.: Химия, 1988. С. 192 - 194.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ БЕНЗОЛА НА ТЕРМООБРАБОТАННОМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ С ПОЛИГИДРОКСИКАТИОНАМИ АЛЮМИНИЯ

© 1993 г. С. З. Муминов, Д. Б. Гулямова, Э. А. Арипов

Академия наук Республики Узбекистан, Институт химии, Ташкент

Исследованы изотермы и дифференциальные изостерические теплоты адсорбции паров бензола на дегидратированном монтмориллоните с интеркалированными полигидроксикатионами алюминия.

За последние годы возрос интерес к интеркалированным глинам, являющимся термоустойчивыми молекулярными ситами [1, 2]. В работах [3, 4] изучены адсорбционные свойства интеркалированных глин; теплота адсорбции паров на таких адсорбентах практически не исследована.

В данной работе изучены изотермы и дифференциальные теплоты адсорбции паров бензола на термообработанных интеркалированных глинах с полигидроксиалюминиевыми катионами (ПГК).

Интеркалированная глина была приготовлена замещением ионов натрия монтмориллонита на семизарядные ПГК – $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ по методике [5]. Степень обмена составила 80%. Межслоевое расстояние по оси c после модифицирования $\Delta d_{001} = 0.895$ нм.

Термическая обработка модифицированной глины при температурах ниже (423 К) и выше (773 К) температуры перехода гидроксиалюминиевых катионов в алюмооксидные кластеры (при 603 К) сопровождается дегидратацией адсорбента и дегидроксилированием олигокатионов. Эти образцы соответственно обозначены как

ИМАл-1 и ИМАл-2. Внедрение ПГК в межслоевое пространство монтмориллонита делает его доступным для довольно крупных молекул бензола.

Изотермы адсорбции паров бензола на термообработанной интеркалированной глине относились ко второму типу по классификации Брунауэра (рис. 1). Судя по форме изотерм структуру такого адсорбента можно отнести к микро-мезопористой. ИМАл-1 в области малых и средних относительных давлений обладал большей адсорбционной способностью, чем ИМАл-2. Кривая изотермы адсорбции бензола на ИМАл-1 в средней области значений p/p_s положе, чем на ИМАл-2, что свидетельствует о большей регулярности структуры ИМАл-1. При $p/p_s = 1.0$ на обеих изотермах наблюдаются участки, указывающие на резкий рост адсорбции, связанный с капиллярной конденсацией адсорбата в мезо- и макропорах. Адсорбция бензола на модифицированном монтмориллоните в области малых и средних p/p_s оказалась в ≥ 5 раз больше, чем на исходной Na-форме минерала. Хотя термообработка интеркалированной глины при 773 К вызывает изменение структуры сорбента вследствие перехода олигокатионов в алюмооксидные кластеры, щелевидные микропоры все же оставались доступными для молекул бензола.

Дифференциальная изостерическая теплота (Q_{st}) адсорбции паров бензола на термообработанных образцах интеркалированной глины (рис. 2) определялась по наклонам изостер адсорбции, представленных в координатах $\lg p - T^{-1}$, в интервале 230 - 370 К. Наблюдается параллелизм в изменении Q_{st} для двух систем от степени заполнения объема микропор $\theta = a/a_0$ (a_0 – адсорбция при $p/p_s = 0.4$). В начальной области заполнения значение Q_{st} уменьшается с увеличением θ вплоть до 0.55. Теплоты адсорбции бензола на ИМАл-1 и ИМАл-2 при нулевом заполнении, установленные экстраполяцией кривых до $\theta = 0$, составили соответственно 87.0 и 77.0 кДж/моль. Это указывает на то, что внешняя поверхность ИМАл-1 более гетерогенна, чем поверхность ИМАл-2. Зна-

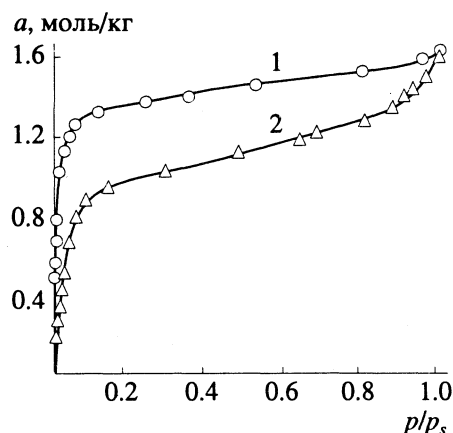


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров бензола на интеркалированной глине, дегидратированной при 473 (1) и 773 К (2).

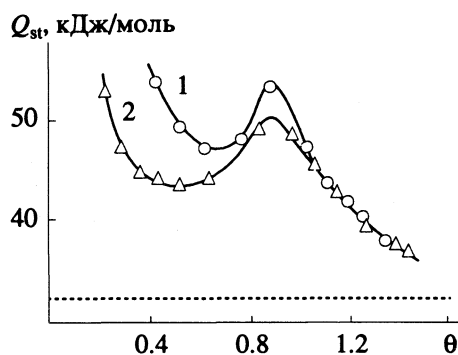


Рис. 2. Дифференциальная изостерическая теплота адсорбции паров бензола на ИМАл-1 (1) и ИМАл-2 (2).

чения Q_{st} в минимуме на этих образцах составили 47.0 и 43.5 кДж/моль. В средней области заполнения (при $\theta = 0.55 - 0.90$) молекулы бензола адсорбируются, в основном, в объеме микропор интеркалированной глины и в случае ИМАл-1 взаимодействуют с ПГК, кислородной поверхностью кремнекислородного слоя, а в случае ИМАл-2 – с алюмооксидными кластерами, а также со свободными участками кислородной поверхности. В этой области заполнения величина Q_{st} возрас-

тает, достигая максимума. Значения Q_{st} в максимуме на образцах ИМАл-1 и ИМАл-2 составили 53 и 48 кДж/моль, т.е. разность теплот всего ~5 кДж/моль. Увеличение Q_{st} в указанном интервале θ обусловлено также межмолекулярным взаимодействием вследствие уплотнения молекул в микропорах. При $\theta > 0.85$ теплота адсорбции резко уменьшается и при $\theta \approx 1.4$ становится близкой к теплоте конденсации объемной фазы бензола.

Таким образом, в силу термостабильности термообработанные глины в широком интервале температур обладают близкими как адсорбционными, так и энергетическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barrer R.M. // Clays and clay min. 1989. V. 37. No. 5. P. 385.
2. Розенгарт М.И., Вьюнова Г.М., Исагулянц Г.В. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 2. С. 204.
3. Matsumoto M., Suzuki M., Takahashi H., Saito Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985. V. 58. No. 1. P. 1.
4. Stacey M.H. // Catalysis Today. 1988. V. 2. P. 621.
5. Matsumoto M., Shinoda S., Takahashi H., Saito Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. V. 57. No. 7. P. 1795.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА
ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 536.7

МЕЖФАЗНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЛИОФОБНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ СИСТЕМ

© 1993 г. В. Ю. Гусев

Научно-исследовательский институт проблем механики при Киевском политехническом институте

Рассмотрены процессы необратимой интрузии и экструзии несмачивающей жидкости в поровом пространстве твердого тела. Получены выражения для энергетического и энтропийного баланса, которые связывают энергетический обмен лиофобной капиллярной системы и внутреннее производство энтропии с равновесными физическими характеристиками системы и могут служить основанием для безмодельного термодинамического метода определения площади межфазной поверхности (МП), распределения объемов пор по размерам, поверхностной фрактальной размерности и энтропии изменения МП. Обсуждены результаты калориметрического исследования интрузии и экструзии воды в гидрофобизированном силикагеле при высоких давлениях.

Спонтанный характер капиллярного просачивания несмачивающей жидкости в поровом пространстве твердого тела в лиофобной капиллярной системе (ЛКС) может приводить при высоких давлениях либо к полностью необратимой интрузии, либо к появлению гистерезиса на кривых интрузии–экструзии (ИЭ). Гистерезис этого типа не исчезает при замедлении процесса, и поэтому называется перманентным.

Некоторый прогресс в понимании ИЭ-процессов был достигнут, в основном, при апеллировании к их статистическому моделированию. Состояние термодинамики ЛКС, однако, представляется неудовлетворительным, так как в немногочисленных попытках термодинамического описания ЛКС (см., например [1 - 4]) очевидная необратимость исследуемых процессов традиционно игнорировалась.

Пусть внешне обратимая [5] замкнутая термодинамическая система содержит инертное пористое тело, несмачивающую жидкость массы m и объема V , а также ее пар. Поместим некоторую часть системы (твердое тело и часть жидкости) в теплопроводящую калориметрическую ячейку и предоставим всю систему действию термостата с температурой T и внешнего источника давления p , передаваемого через подвижную стенку (сильфон) системы.

Рассмотрим реальный, т.е. неравновесный переход ЛКС между достаточно малыми окрестностями равновесных состояний i и j одинаковой температуры T . Первый и второй законы термо-

динамики, примененные соответственно к переходу и к i - и j -состояниям дают

$$\Delta U = W + Q = \Delta F + T\Delta S, \quad (1)$$

где $W = -\int_i^j p dV_p$ (dV_p – элементарное изменение

объема ЛКС) и Q есть соответственно обмен ЛКС работой и теплотой с внешней средой, а ΔF и ΔS есть разности соответственно свободных энергий Гельмгольца и энтропий ЛКС, относящихся к i - и j -состояниям.

Изменение энтропии происходит за счет ее производства внутри системы со скоростью $\gamma = d_i S/dt > 0$ и внешнего теплопотока h :

$$\Delta S = \int_i^j [\gamma + h/T_b] dt. \quad (2)$$

Уравнение (2) упрощается в случае бесконечно малой разности температуры T_b границы ЛКС и термостата T :

$$\Delta S = Q/T + \Delta_i S, \quad (3)$$

где $\Delta_i S = \int_i^j \gamma dt > 0$.

Комбинируя (1) и (3), получим

$$\Delta_i S = (-\Delta F + W)/T, \quad (4)$$

откуда

$$W^+ > \Delta^+ F > 0 \text{ и } 0 > W^- > \Delta^- F. \quad (5)$$

Здесь и ниже индекс “+” соответствует интрузии, а “-” – экструзии.

Предполагается, что жидкость вне калориметра сжимается и расширяется обратимо и изотермически, поэтому можно записать

$$Q = Q_c + T \int_i^j (m - m_c) ds, \quad (6)$$

где Q_c – теплота, измеренная в калориметре, m_c – масса жидкости в калориметрической ампуле и s – удельная энтропия объемной жидкости.

Следуя [6], разности значений свободных энергий Гельмгольца и энтропий ЛКС в указанных состояниях могут быть определены как изменения этих величин в воображаемом квазистатическом переходе при $T = \text{const}$ через равновесные состояния между i - и j -состояниями. В приближении достаточно широких и плоских пор, пренебрежимо малого давления пара и инертного твердого тела для обратимых элементарных изменений параметров замкнутой ЛКС справедливо фундаментальное уравнение Гиббса

$$dF = \sum_i (\sigma_i d\Omega_i) - pdV - SdT, \quad (7)$$

где σ_i и Ω_i есть соответственно поверхностное натяжение и площадь i -той межфазной поверхности (МП), $i = 1, 2$ и 3 приписаны МП твердое–пар, твердое–жидкость, жидкость–пар соответственно.

Элементарное квазистатическое изменение энтропии как функции независимых переменных $\{\Omega_i\}$, V , T можно представить в форме

$$dS = \sum_i (dS/d\Omega_i)_{V, \Omega_j, T} d\Omega_i + (dS/dV)_{\{\Omega_i\}, T} dV + (dS/dT)_{\{\Omega_i\}, V} dT, \quad (8)$$

$i = 1-3; j = 1-3, i \neq j.$

Если МП однородны, интегрирование (7) и (8) (заметим, что $\Delta\Omega_1 = -\Delta\Omega_2$, а величиной $\Delta\Omega_3$ в больших переходах можно пренебречь) приводит при $T = \text{const}$ соответственно к выражению

$$\Delta F = (\sigma_2 - \sigma_1) \Delta\Omega_2 - \int_i^j pdV \quad (9)$$

и с учетом выражений Максвелла для частных производных из (8) имеем

$$\Delta S = \Delta s_\Omega \Delta\Omega_2 + \int_i^j m ds. \quad (10)$$

Здесь введено понятие удельной энтропии изменения МП

$$\Delta s_\Omega \equiv d(\sigma_1 - \sigma_2)/dT.$$

Теперь из (1) и (3), используя (6), (9) и (10), получаем расширенное уравнение Гиббса–Гельмгольца и выражение для баланса энтропии:

$$Q_n + W_n = \Delta\Omega_2 d((\sigma_2 - \sigma_1)/T)/d(1/T), \quad (11)$$

$$Q_n = [\Delta s_\Omega \Delta\Omega_2 - \Delta_p S]T, \quad (12)$$

где введены “чистые” калориметрическая тепло-

та ($Q_n \equiv Q_c - T \int_i^j m_c ds$) и работа ИЭ ($W_n \equiv W + \int_i^j pdV$).

Таким образом, чистая калориметрическая теплота при принятых допущениях равна теплоте равновесного изотермического изменения МП ЛКС за вычетом некомпенсированной теплоты Клаузиуса.

Далее уравнение Юнга для равновесного краевого угла θ (в ЛКС значение $\theta > 90^\circ\text{C}$) на линии трехфазного контакта

$$\sigma_3 \cos \theta = \sigma_1 - \sigma_2 \quad (13)$$

может быть использовано для преобразования (11) и (12):

$$Q_n + W_n = -\Delta\Omega_2 d((\sigma_3 \cos \theta)/T)/d(1/T), \quad (14)$$

$$Q_n = [d(\sigma_3 \cos \theta)/dT \Delta\Omega_2 - \Delta_p S]T. \quad (15)$$

По аналогии с [7] степень необратимости процесса в ЛКС будем характеризовать отношением потери работы в гистерезисном цикле к работе интрузии:

$$\varepsilon = W^h/W^+ = Q^h/W^+ = T \Delta_i^h S/W^+, \quad (16)$$

где индекс “ h ” обозначает, что соответствующая величина определяется в гистерезисном цикле.

При $\varepsilon \ll 1$ использование термодинамики обратимых процессов было бы корректным; в реальных же ИЭ-процессах обычно $\varepsilon > 0.5$ (см., например, [8]), и поэтому ее применение к описанию ЛКС, как правило, не обосновано.

Известна группа безмодельных методов оценки площади МП [1, 2, 9, 10], распределения пор по размерам [11] и фрактальной поверхностной размерности [4] мезо- и макропористых материалов, основанных на приравнивании работы процесса их нехимического взаимодействия со смачивающим или несмачивающим флюидом и соответствующего изменения свободной энергии системы. Такой подход игнорирует (см. [4]) значительную в случае капиллярного гистерезиса необратимость процессов, сопровождающих взаимодействие флюида и твердого тела. Поэтому в действительности указанные методы позволяют оценивать только нижнюю и верхнюю границы межфазных характеристик [7]. Выражения для энергетического и энтропийного балансов реального процесса перехода между двумя состояниями равновесия через равновесные физико-химические характеристики системы (для ЛКС – уравнения (11) и (12)) могут служить более стро-

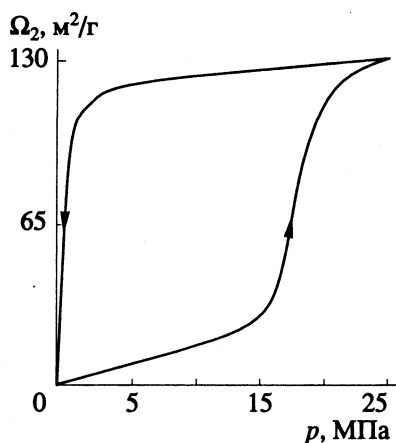


Рис. 1. Зависимость площади поверхности твердое-жидкость Ω_2 от давления p , рассчитанная по данным [14]. Система вода-КСК-Г/C16.

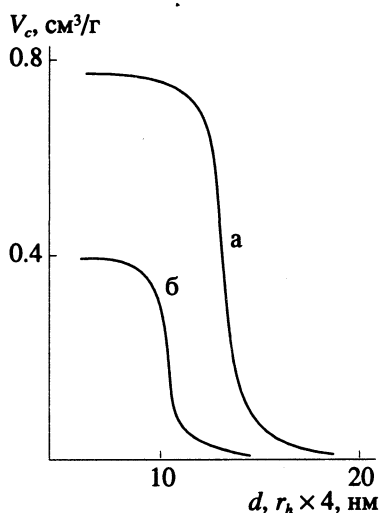


Рис. 2. Интегральное распределение объемов пор по размерам: а – исходный КСК-Г, зависимость от диаметра пор d (расчет по уравнению Кельвина из десорбции азота); б – модифицированный КСК-Г (средняя толщина привитого слоя 0.95 нм), зависимость от r_h .

гим основанием для их экспериментального определения.

Выражение для площади МП твердое-жидкость, возникающей или исчезающей в ИЭ-процессах есть, согласно [14],

$$\Delta\Omega_2 = -(Q_n + W_n)/d(\sigma_3 \cos \theta/T)/d(1/T). \quad (17)$$

Если предполагается, что ИЭ-процессы обратимы, (17) может быть легко преобразовано в уравнение Рутейра-Пренцлоу [2]:

$$\Delta\Omega_1 = -W_n/\sigma_3 \cos \theta. \quad (18)$$

Для реального процесса грубые оценки изменения площадей МП могут быть получены из (5) с использованием (9) и (13):

$$\Delta^+ \Omega_2 < -W_n^+/\sigma_3 \cos \theta, \quad \Delta^- \Omega_1 > W_n^-/\sigma_3 \cos \theta. \quad (19)$$

Зависимость $\Omega_2(p)$, получаемая из (17), может быть использована для расчета распределения пор по размерам $V_c = f(r_h)$ в терминах кумулятивного объема пор V_c и гидравлического радиуса r_h [11]

$$r_h(p) = \Delta V_c / \Delta \Omega_1.$$

Если ΔV_c и $\Delta \Omega_1$ достаточно велики и пористая среда изотропна, то гидравлический радиус r_h равен одной четвертой среднего линейного размера пор рассматриваемой области порового пространства [12].

Предположение о том, что площадь МП твердое-жидкое была бы измерена посредством укладки в монослой на поверхности твердого тела шаров лапласовского радиуса $r_l = 2\sigma_3 \cos \theta_a / p$ (θ_a – наступающий контактный угол), лежит в основе термодинамического метода Неймарка [4] определения поверхностной фрактальной размерности d_f [13]:

$$d_{sf} = 2 - d \ln \{ \Omega_2(p) \} / d \{ \ln r_l(p) \} = 2 + d \ln W_n(p) / d \ln p. \quad (20)$$

Для расчета d_{sf} по (20) требуется только просто получаемая зависимость $V_c(p)$. Однако при выводе (20) процесс интрузии неявно полагался обратимым, а твердое тело – идеально самоподобным. Первое ограничение устраняется в рамках предложенного метода определения площадей МП при использовании (17)

$$d_{sf} = 2 - d \ln [W_n(p) + Q_n(p)] / d \ln p. \quad (21)$$

Второе ограничение, по-видимому, может быть преодолено при использовании понятия гидравлического радиуса r_h . При этом

$$d_{sf} = 2 - d \ln [W_n(p) + Q_n(p)] / d \ln \{ dV_c / d \times [W_n(p) + Q_n(p)] \}. \quad (22)$$

Уравнения (21) и (22) выражают предположение о том, что фрактальность гомогенной лиофобной поверхности приводит к соответствующей фрактальной зависимости энергии, требуемой для ее принудительного смачивания, от геометрического масштаба.

Величина Δs_Ω может быть оценена с учетом неравенства $\Delta s > 0$ и (12):

$$Q_n^+ / \Delta \Omega_2 < \Delta s_\Omega T < Q_n^- / \Delta \Omega_2. \quad (23)$$

Анализ данных калориметрического исследования ЛКС вода-гидрофобизированный мезопористый силикагель КСК-Г (модифицированный *n*-гексадецилдиметилхлорсиланом, эндкеппинг триметилхлорсиланом; толщина привитого слоя (C_{16}) 0.95 нм, плотность прививки $\rho = 2.26$ групп/нм²), проведенного при $T = 308$ К и $p = 0.1 - 25$ МПа [14], в принципе позволяет получить зависимости $\Omega_2(p)$ и $V_c = f(r_h)$, если известна величина знаменателя из (17). Оценка площади доступной поверхности модифицированного си-

ликагеля $\Omega_2 = 130 \text{ м}^2/\text{г}$ [14] приводит по (17) к значению знаменателя, равному $0.016 \text{ Дж}/\text{м}^2$ ($Q_n + W_n = 2.17 \text{ Дж}/\text{г}$). При его использовании по (17) была получена зависимость $\Omega_2(p)$ (см. рис. 1).

Далее, оценка $-9.2 \times 10^{-5} < \Delta s_\Omega < 2.3 \times 10^{-5} \text{ Дж}/(\text{м}^2 \text{ К})$, полученная из (23) в [14], и уточненная в связи с предположением, что $\Delta s_\Omega > 0$ для гидрофобных поверхностей [14, 15] (что связывают с разупорядочиванием воды при переходе ее из объема в граничный слой у гидрофобной поверхности [15]) приводит с учетом (14) к значениям $\theta = 100.4 \pm 2.5^\circ$. Это согласуется с величиной наступающего краевого угла, измеренного методом капли на гладкой подложке, спрессованной из модифицированного подобным образом (C_{16} , $\rho = 2.0 \text{ групп}/\text{нм}^2$) силикагеля, составляющей $\theta_a = 100^\circ$ [16]. С учетом привитого слоя распределения объемов пор по размерам модифицированного и исходного силикагеля не противоречат друг другу (см. рис. 2).

Анализ тех же данных [14] с помощью (21) и (22) не позволил выявить фрактальных свойств поверхности исследованного силикагеля при значительных изменениях масштаба для $4r_h \geq 7 \text{ нм}$, что согласуется с выводами исследования силикагеля с близкими "традиционными" характеристиками методом малоуглового рентгеновского рассеяния [17].

Таким образом, противоречий развитой термодинамики ЛКС с известными экспериментальными данными выявить не удалось. Использованный подход, очевидно, может быть применен и для разработки термодинамического метода определения межфазных характеристик лиофильных систем по данным капиллярно-конденсационного гистерезиса.

Автор выражает благодарность В.А. Ерошенко за поддержку настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rootaire H.M., Prensloew C.F. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. No. 8. P. 2733.
2. Huisman H.F. // J. Coll. Interface Sci. 1983. V. 94. No. 1. P. 25.
3. Ерошенко В.А. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 5. С. 875.
4. Neimark V. // Adsorption Science and Technology. 1991. V. 7. No. 4. P. 210.
5. Haywood R.W. Equilibrium Thermodynamics For Engineers and Scientists. Chichester etc.: Wiley and Sons, 1980. 320 p.
6. Shottky W., Ulih H., Wagner C. Thermodynamics, reprint of the edition. B.: Springer, 1973.
7. Неймарк А.В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 2. С. 383.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
9. Куселев А.В. // Успехи химии. 1947. Т. 14. С. 367.
10. Дерягин Б.В. // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. С. 516.
11. Brunauer S., Mikhail R.Sh., Bodor E.E. // J. Coll. Interface Sci. 1967. V. 24. No. 4. P. 451.
12. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
13. Mandelbrot B. Fractal geometry of nature. San-Francisco: Freeman, 1982. 468 p.
14. Гусев В.Ю., Фадеев А.Ю. // Журн. физ. химии. В печати.
15. Тарасевич Ю.И. // Коллоид. журн. 1991. Т. 53. № 6. С. 1111.
16. Kessaissia Z., Papirer E., Donnet J.B. // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 82. No. 2. P. 526.
17. Drake J.M. et al. // Chem. Phys. 1988. V. 128. P. 199 - 207.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДСОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 541.183

ПРИМЕНЕНИЕ АСИМПТОТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ ДЛЯ РАСЧЕТА ПОГЛОЩЕНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ ВЫСОКООСНОВНЫМ АНИОНИТОМ ПРИ НЕПОЛНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ

© 1993 г. Г. В. Славинская

Воронежский государственный университет

Установлена возможность прогнозирования рабочей обменной емкости анионита, регенерированного не полностью, по асимптотическому уравнению динамики сорбции для случая смешанно-диффузионного механизма кинетики при изменении концентрационно-гидродинамических условий ионообмена.

При известных успехах математического моделирования процессов ионообмена [1 - 7] исследователи до настоящего времени испытывают некоторые затруднения, рассчитывая сорбцию электролитов в случае неполной регенерации ионообменника, вследствие приблизительной оценки распределения невытесненного иона-примеси в слое анионита. Для практических целей важен прогноз объема очищенного раствора при изменении внешних условий проведения процесса именно в случае частичной регенерации последнего, когда степень восстановления обменной емкости колонки $\alpha < 1$.

Согласно [4], при деионизации природных вод кинетика сорбции катионов и анионов ионитами внешедиффузионная. В [8, 9] показано, что расчет процесса ОН-анионирования Н-катионированной воды на высокоосновных анионитах с функциональными группами $R-\dot{N}(CH_3)_3$ (тип I) и $R-\dot{N}(CH_3)_2C_2H_4OH$ (тип II) возможен по асимптотическому уравнению динамики сорбции для случая смешанно-диффузионного механизма кинетики [10, 11]. Следует, однако, отметить, что представленные в [8, 9] доказательства касаются ионообмена на сильноионизированных анионитах в системе $R-OH + Cl^-$ при их полной регенерации, когда $\alpha = 1$. Расчеты проведены по уравнению, предложенному в [11], которое при преимущественном влиянии внешедиффузионной стадии на скорость ионообмена можно записать относительно внешедиффузионного кинетического коэффициента $\beta = k_1(3Dc/pr_0a)u^m$:

$$W_\phi = KE/(1 + \theta)C_0 - [K/(1 + \theta)](u/\beta)(\phi/\eta)(\theta, \eta, F), \quad (1)$$

где W_ϕ – объем жидкости, очищенной до заданного проскока $F = c/C_0$; E – полная обменная емкость колонки; θ – критерий подобия, характеризующий кривизну приведенной изотермы обмена $\theta = n_0(K - 1)$; c_0 и c – исходная и текущая концент-

рации иона-примеси в исходном растворе и фильтрате; K – коэффициент избирательности; n_0 – мольная доля удаляемого компонента в системе; u – линейная скорость потока; a – удельная обменная емкость ионита; ρ и r_0 – толщина диффузионной пленки и средний радиус зерна ионита; k_1 и m – константы; D и $\bar{D}$ – коэффициенты диффузии иона в жидкости и ионите; ϕ – функция, определяемая системой однопараметрических уравнений

$$\phi(\theta, \eta, F) = \ln \frac{f(1-f)}{1+\theta(1-f)} - \frac{1+\eta}{\theta} \ln \frac{f^{1+\theta}}{1-f} + 1 - \eta + \frac{1+\theta}{\theta} \ln(1+\theta), \quad (2)$$

$$F = f - \frac{\theta}{1+\eta} \frac{f(1-f)}{1+\theta(1-f)}, \quad 0 < f < 1, \quad (3)$$

f – степень отработанности поверхности зерна; η – критерий подобия по совокупности определяющих параметров процесса $\eta = 4K/Bi [1 + (K - 1)n_0]$; Bi – критерий, показывающий соотношение вкладов внешней и внутренней диффузии в кинетику обмена. Уравнение (1) для системы при $n_0 = 1$ имеет вид

$$W_\phi = E/c_0 - (u/\beta)(\phi/\eta)(\theta, \eta, F). \quad (4)$$

В [9] установлено, что при сорбции ионов Cl^- сильноионизированным анионитом расчет выходных кривых по уравнению (4) для случая выпуклой изотермы и смешанного механизма кинетики можно производить при любом произвольно выбранном значении K в интервале его значений от 2 до 100 при условии полной регенерации анионита.

Для прогнозирования динамики сорбции по уравнению [4] требуется минимальное количество экспериментальных данных: изотерма и выходная кривая. Так как в практике кондицио-

нирования воды иониты регенерируют лишь частично [4, 12], представлялось целесообразным исследовать возможность расчета рабочей обменной емкости анионита (E_p) при изменении концентрационно-гидродинамических условий ионообменного процесса на не полностью регенерированном анионите. При этом исходили из того, что при частичной регенерации анионита все требующиеся в [11] предпосылки выполняются: изотерма сорбции выпуклая, анионообменник сильноионизированный. Очевидно, что процесс обмена в системе $R-OH + Cl^-$ на анионите АВ-17-8 селективен при любой степени заполнения его хлорид-ионами ($0 < F < 1$). Поэтому естественно предположить, что такой характер сродства Cl^- -ионов к иониту сохраняется и в случае их сорбции на анионите, находящемся в начале процесса сорбции в смешанной $OH-Cl^-$ -форме. При этом может стать другим соотношение вкладов внешней и внутренней диффузии в механизм кинетики обмена, как, например, в случае сорбции хлорид-ионов на анионитах с функциональными группами, имеющими разные радикалы у четвертичного азота, когда Bi равны 0.5 и 1.0 [8]. Различие в значениях диффузионного критерия Bi не помешало при расчетах ионообмена на ионитах I и II типов получить хорошее согласование теоретических и экспериментальных кривых при изменении c_0 и u_0 , что свидетельствует о корректности применения данного уравнения для предсказания сорбции на сильнодиссоциирующих ионитах с отличающимися исходными физико-химическими характеристиками.

В динамических условиях ионообмена при протекании через ионит раствора постоянно уменьшается содержание удаляемого иона в жидкой фазе и возрастает степень заполнения им твердой фазы. Из-за неравных концентрационных условий разные участки слоя сорбента работают при постоянно меняющемся кинетическом режиме [1, 4]. Особенности кинетики процесса обмена ионов отражаются на выходной кривой.

Использование уравнения (1) предполагает предварительное получение выходной кривой при некоторых средних значениях величин c и u для нахождения значений Bi , η , θ , ϕ , β . Такую кривую называют в работах [10, 11] базовой.

В [13] указано, что при нахождении расчетным путем величины E_p частично регенерированного анионита можно за полную принимать восстановленную обменную емкость (E_n), зависящую от степени регенерации колонки α . Аналогичный подход рекомендован в [4]: не полностью регенерированная колонка рассматривается как "самостоятельная чистая", но с меньшей емкостью. Это допущение, таким образом, предполагает отсутствие влияния характера распределения поглощенных ионов (не вытесненных при регенерации) в слое ионита на ход следующего сорбционного цикла. Если бы таковое действительно от-

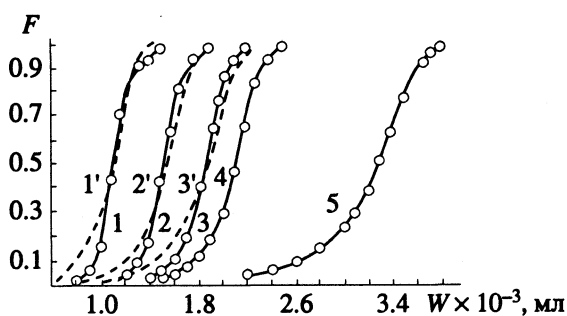


Рис. 1. Экспериментальные (1 - 5) и расчетные (1' - 3') выходные кривые сорбции хлорид-ионов анионитом АВ-17-8 час при разной степени регенерации α : 1 - 0.36; 2 - 0.46; 3 - 0.57; 4 - 0.66; 5 - 1.0.

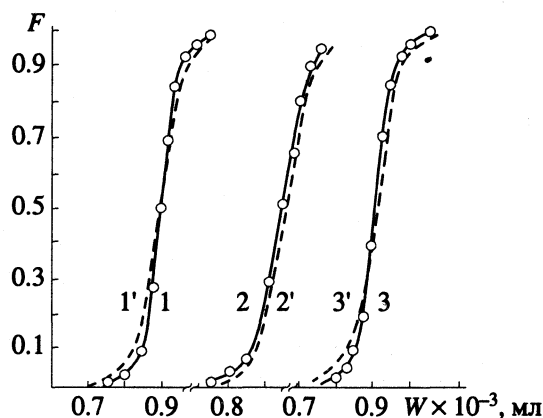


Рис. 2. Экспериментальные (1 - 3) и расчетные (1' - 3') выходные кривые сорбции хлорид-ионов анионитом АВ-17-8 час при изменении концентрационно-гидродинамических условий: $c_i = 5.0 \times 10^{-3}$ М (1 - 3), $u_i = 7.4$ (1), 37.0 (2), 7.4 м/ч (3), $c_0 = 3.1 \times 10^{-3}$ (1), 3.0×10^{-3} (2), 5.0×10^{-3} М (3), $u_0 = 15.4$ (1, 2), 37.0 м/ч (3).

сутствовало, то линейные участки выходных кривых, независимо от глубины регенерации слоя ионита, имели бы одинаковый угол наклона к оси абсцисс. Однако экспериментальные кривые ($u = 15$ м/ч, $c_0 = 3.0 \times 10^{-3}$ М), полученные на полностью регенерированных колонках (рис. 1, кривая 5), более пологие, чем таковые в аналогичных условиях для частично регенерированных слоев (рис. 1, кривые 1 - 4). Это свидетельствует о том, что начальное распределение ионов OH^- и Cl^- в слое безусловно влияет на ход процесса сорбции Cl^- -ионов.

Следовательно, параметры (кинетический и диффузионный), характеризующие обмен на чистой OH^- - и смешанной OH^-Cl^- -формах, не могут быть одинаковыми. Поэтому выходные кривые, полученные на полностью регенерированном слое, нельзя применять в качестве базовых для расчета сорбции при частичной регенерации колонки. Правильность этого заключения подтвердили расчеты динамики сорбции в 36 исследованных вариантах комбинации параметров c_0 - u_0 на

Таблица 1.

Опыт	$c_0 \times 10^3, \text{М}$	$u, \text{м/ч}$	Опыт	$c_0 \times 10^3, \text{М}$	$u, \text{м/ч}$
1	3.1	15.4	5	3.0	14.6
2	3.0	14.6	6	5.0	37.0
3	3.0	15.4	7	5.0	19.2
4	3.0	15.9	8	5.0	7.4

Таблица 2. Параметры асимптотического уравнения динамики сорбции хлорид-ионов анионитом АВ-17-8 при неполной регенерации колонки

П	Б	Bi_0	$\beta_0 \times 10^3$	α	Bi_i	$\beta_i \times 10^3$	$W_{\Phi, \text{см}^3}$ ($F = 0.05$)
1	—	8.0	6.8	0.36	—	—	920
1	2	5.0	4.2	0.48	6.7	5.6	930
1	5	1.0	1.1	1.0	2.9	3.2	810
3	—	2.0	2.9	0.57	—	—	1540
3	4	2.0	2.5	0.66	2.3	2.9	1510
3	5	1.0	1.1	1.00	1.8	1.9	1340
6	—	5.0	10.8	0.57	—	—	840
6	7	2.0	5.2	0.57	2.8	7.2	820
7	—	2.0	5.2	0.57	—	—	880
7	3	2.0	2.9	0.53	3.7	5.5	820
8	—	4.0	7.2	0.46	—	—	820
8	4	2.0	2.5	0.66	2.3	2.8	800

Примечание. Приведены параметры экспериментальных кривых Bi_0 , β_0 , α и новые параметры для расчетов Bi_i , β_i . Образцы обозначены: П – прогнозируемые, Б – базовые.

шести образцах анионита АВ-17-8 разных партий и эксплуатировавшихся в разных условиях в течение 1–3 лет в промышленных установках обессоливания воды: предсказание величин E_p сопряжено с большой ошибкой даже в простейшем случае, когда при постоянных c_0 и u_0 изменялась только величина E_p колонки. Так, для анионита АВ-17-8 отклонения в прогнозе величин W_{Φ} , когда $F = 0.05$ и $\alpha = 0.34 - 0.66$, составили 12–15%.

Следует отметить, что при постоянных внешних условиях емкость колонки изменялась. Этот параметр связан с величиной β (см. выше) и $Bi = (k_1 D c_0 / \rho a \bar{D}) u^m$ [11]. Поэтому новые значения β_i и Bi_i при прогнозировании выходных кривых сорбции на не полностью регенерированном анионите находили по уравнениям перехода:

$$Bi_i = Bi_0 \alpha_0 / \alpha_i; \quad \beta_i = \beta_0 \alpha_0 / \alpha_i,$$

где α_0 , α_i – степень регенерации анионита в базовом и прогнозируемом опытах.

Значительное расхождение экспериментальных и расчетных результатов можно объяснить тем, что при неполной регенерации слоя ионита имеет место сдвиг акцентов в диффузионном механизме кинетики ионообменного процесса, обусловленный в каждом случае определенным характером распределения невымесенных хлорид-ионов как в отдельном зерне ионита, так и в целом по слою. В предположении, что подобные изменения опосредованно учитываются выходной кривой в каждом конкретном варианте c , u , α , в дальнейших расчетах использовали в качестве базовых таковые также для частично регенерированных колонок. Для выяснения того, какой при этом должна быть степень регенерации анионита, образцы ионообменника регенерировали разными объемами 1 М раствора КОН, затем пропускали растворы HCl разной концентрации. Чтобы сформулировать принцип выбора базовой выходной кривой в условиях неполной регенерации ионита, прогнозировали сорбцию хлорид-ионов, принимая поочередно каждую из экспериментальных кривых за базовую. Задавшись величиной коэффициента избирательности $K = 10$, расчеты провели по методике [9, 11]. Условия сорбции хлорид-ионов в разных опытах приведены в табл. 1.

При изменении параметров c_0 , u_0 и α коэффициенты Bi_i и β_i рассчитывали следующим образом [11]:

$$Bi_i = (Bi_0 \alpha_0 / \alpha_i) (c_i / c_0) (u_i / u_0)^{1/2};$$

$$\beta_i = (\beta_0 \alpha_0 / \alpha_i) (c_i / c_0) (u_i / u_0)^{1/2}.$$

Некоторые типичные результаты расчетов величин W_{Φ} приведены в табл. 2. Наибольшее расхождение W_{Φ} и $W_{\text{эксп}}$ наблюдается во всех экспериментах в тех случаях, когда в базовом опыте величина $\alpha = 1$. В интервале принятых в технике значений α от 0.5 до 0.7 [12] отклонения W_{Φ} от опытных данных не превысили 1–4%, что укладывается в пределы требуемой в практических целях точности прогноза E_p (рис. 2).

Таким образом, установлена возможность расчета динамики сорбции хлорид-ионов не полностью регенерированным высокоосновным анионитом по асимптотическому уравнению динамики сорбции в случае смешаннодиффузионного механизма кинетики обмена и выпуклой изотермы. Показано, что в качестве базовой следует использовать выходную кривую, полученную практически при любой степени регенерации слоя ионита.

Для прогнозирования динамики сорбции из многокомпонентных растворов расчет выходных кривых проводят по наименее сорбируемому иону.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сенявин М.М., Галкина Н.К., Арефьев В.Б.* Теория ионного обмена в хроматографии. М.: Наука, 1968. С. 159.
2. *Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианов Е.В. и др.* Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука, 1972. 175 с.
3. *Закова И.М., Комарова И.В., Одинцов К.Ю. и др.* // Теплоэнергетика. 1983. № 7. С. 13.
4. *Сенявин М.М.* Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М. Химия, 1980. 272 с.
5. *Сенявин М.М., Галкина Н.К., Комарова И.В.* // Теплоэнергетика. 1980. № 6. С. 2.
6. *Веницианов Е.В., Закова И.М., Комарова И.В.* // Химия и технология воды. 1986. Т. 8. № 5. С. 6.
7. *Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Комарова И.М. и др.* Теоретические основы деминерализации пресных вод. М.: Наука, 1975. 326 с.
8. *Славинская Г.В., Маркина М.И., Чикин Г.А.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 12. С. 3291.
9. *Славинская Г.В.* // Там же. 1992. Т. 66. № 3. С. 838.
10. *Кузьминых В.А., Мелешко В.П.* // Там же. 1980. Т. 54. № 4. С. 973.
11. *Кузьминых В.А., Чикин Г.А.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1983. Вып. 16. С. 3.
12. *Гребенюк В.Д., Мазо А.А.* Обессоливание воды ионитами. М.: Химия, 1980. 256 с.
13. *Аргинин Н.Н., Комарова И.М.* // Тез. докл. конф. по ионному обмену. Москва, 18 - 21 июля 1979. М.: Наука, 1979. С. 150.

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

В “Журнале физической химии” с 1993 г. организована выплата авторского вознаграждения. Выплата составляет в среднем 10 долларов США за журнальную страницу и производится через 6 месяцев после опубликования статьи. В связи с этим при оформлении статьи для нашего журнала необходимо представить следующую декларацию.

ДЕКЛАРАЦИЯ

Дата

Мы
являемся авторами статьи
..... и, обладая
всеми авторскими правами на эту статью, передаем ее для опубликования в “Журнал физической химии”.

Мы предоставляем учредителю и редколлегии “Журнала физической химии” исключительные права на издание и перевод на английский язык нашей статьи, всех содержащихся в ней материалов, названия, а также товарных знаков с целью выпуска в свет, реализации и распространения во всем мире как в форме печатной продукции, так и в электронной форме.

Мы согласны со следующими условиями выплаты авторского вознаграждения. В Краснопресненском отделении Сбербанка города Москвы номер 1569/01548 (улица Станиславского, 14) на каждого автора открывается валютный счет. На этот счет будет перечислено авторское вознаграждение в долларах США, получить которое можно наличными, имея на руках паспорт.

Поручаем сумму причитающегося нам вознаграждения распределить в соответствии со следующим распоряжением (пожалуйста, пишите разборчиво):

Фамилия, имя, отчество	Доля в процентах	Счет в ОСБ номер 1569/01548 (если имеется)	Паспорт: серия, номер, кем, когда выдан	Домашний адрес с почтовым индексом	Подпись автора