

Том 67, Номер 12

Декабрь 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 № 12 1993 Декабрь

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. Полторак,
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 12, 1993

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Математическое моделирование химических равновесий в прототипах биологических сред <i>В. А. Дуров, Б. Д. Бурсулая, А. И. Новиков, Т. А. Матковская</i>	2339
Энтальпии образования водородных связей замещенных ацетиленов с основаниями <i>А. А. Столов, С. В. Изосимова, В. А. Бреус, С. А. Неклюдов, Б. Н. Соломонов</i>	2345
Термодинамическое моделирование области несмешиваемости жидких растворов в системе свинец–сера <i>В. М. Глазов, Л. М. Павлова, Г. К. Мамбетерзина</i>	2348
Термодинамические характеристики бинарных смесей амидов с ацетонитрилом <i>М. В. Куликов, А. М. Колкер, Ал. Г. Крестов</i>	2354
Влияние кулоновского взаимодействия на структуру и свойства некристаллических систем <i>Д. К. Белащенко</i>	2359
Моделирование структуры и расчет термодинамических свойств некристаллических систем при использовании гибридных пар потенциалов <i>Д. К. Белащенко</i>	2366
Равновесие критической фазы с паром в трехкомпонентных системах <i>А. Н. Горбунов</i>	2375
Энергии изменения координации катионов в оксидах и сульфидах <i>Л. А. Резницкий</i>	2379
Оценка свободных энергий гидратации и сольватации органических неэлектролитов <i>С. М. Лецев, И. В. Мельситова, В. И. Онищук</i>	2383
Термодинамические параметры конформационных равновесий транс-1,2-дихлорциклогексана и 1,2-бромфторэтана в растворах и полимерных матрицах <i>А. А. Столов, Д. И. Камалова, С. А. Смирнов, Д. Г. Гладиков, А. Б. Ремизов</i>	2388
Условия термодинамической устойчивости сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ <i>С. А. Дегтярев, Г. Ф. Воронин</i>	2393
Термодинамические свойства смесей гексакарбониллов хрома и вольфрама <i>А. К. Баев</i>	2399
О термодинамическом подходе к выводу уравнения состояния вещества I. Термодинамические потенциалы и уравнения состояния <i>В. В. Бондаренко</i>	2403
О термодинамическом подходе к выводу уравнения состояния вещества II. Вычисление сжимаемости <i>В. В. Бондаренко</i>	2406
Стандартная энтальпия образования трихлорида гадолиния <i>Д. М. Лаптев, Т. В. Киселева, В. В. Васильев, Д. И. Ощепков</i>	2410

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Гидрирование фенола в циклогексанон на мембранных катализаторах <i>Н. Л. Басов, В. М. Грязнов, М. М. Ермилова</i>	2413
Оценка энергий диссоциации С–Н-связей в углеводородах по кинетическим данным <i>Е. Т. Денисов</i>	2416

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Анализ необменной сорбции электролитов ионообменными мембранами с помощью микрогетерогенной модели <i>В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко, О. Н. Костенко, Л. Ф. Ельникова</i>	2423
Изучение химии поверхности аминосилохромов методами газовой хроматографии и ИК-спектроскопии <i>В. Я. Давыдов, Т. М. Рощина, Н. М. Хрусталева, А. А. Мандругин</i>	2428

Кинетика сорбции серебра(I) волокнистым сорбентом нитрон S-3	
<i>В. Э. Краков, Е. Я. Калонтарова, Л. С. Бобрицкая, Г. Н. Никитина</i>	2433
Влияние термической дегидратации гидроксисиликатного монтмориллонита на адсорбцию <i>n</i> -гексана и бензола	
<i>С. З. Муминов, Д. Б. Гулямова, Э. А. Арипов</i>	2436
Изменение погερхностных свойств слоев из полиметилметакрилата в плазме тлеющего разряда	
<i>Н. В. Каледенкова, В. В. Зайцев</i>	2439
Состояние поверхности пленочных TiO ₂ -электродов, модифицированных частицами серебра	
<i>В. С. Гурин, В. П. Порошков, К. Н. Каспаров, Е. А. Тявловская, Н. И. Кунцевич</i>	2442
Исследование взаимодействия хлорбензолов с поверхностью CuO методом ИК-спектроскопии	
<i>А. А. Давыдов</i>	2447
Влияние кислотности на окислительно-восстановительный потенциал рН-независимой редокс-пары, иммобилизованной на кремнеземе	
<i>Н. А. Липковская, А. Г. Кольчинский, С. С. Сильченко, А. А. Чуйко</i>	2452
Химические реакции на поверхности дисперсного кремнезема при газοфазном модифицировании парами MoOCl ₄	
<i>Ю. В. Плюто, А. А. Гоменюк, И. В. Бабич, А. А. Чуйко</i>	2455
ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ	
Влияние растворителя на фотопротонирование кумарина 102	
<i>С. И. Дружинин, Б. Д. Бурсулая, Б. М. Ужинов</i>	2459
БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Строение и бионезквивалентность полиморфных форм метилурацила	
<i>Н. Б. Леонидов, П. М. Зоркий, А. Э. Масунов, О. П. Гладких, В. К. Бельский, А. В. Дзябченко, С. А. Иванов</i>	2464
ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
Динамика комплексов с переносом заряда метилвиологена с ароматическими молекулами в анионных мицеллах	
<i>В. А. Надточено, Н. Н. Денисов, В. Гульбинас, В. Бутвилас, А. Урбас</i>	2469
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Оценка термодинамических свойств антимоноатов щелочных металлов и газообразных ионов SbO ₃ ⁻ , Sb ₃ O ₁₀ ⁵⁻ , Sb ₂ O ₇ ⁴⁻ , SbO ₄ ³⁻	
<i>Б. К. Касенов, Б. К. Жакибаев, Ш. Б. Касенова</i>	2475
ИК-спектроскопическое изучение форм адсорбции малеинового ангидрида на V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ и CuO	
<i>А. А. Давыдов</i>	2477
О влиянии кремния и серы на активность углерода в цементите Fe ₃ C	
<i>А. А. Жуков, Г. Ю. Шульте, А. Б. Янченко</i>	2480
Катодная поляризация висмута в расплавах рубидиевых солей	
<i>М. В. Дергачева, Е. Г. Шатрова</i>	2483
Авторский указатель к тому 67 за 1993 г.	2485
Содержание к тому 67 за 1993 г.	2492

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.121.612.126.41.612.121

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В ПРОТОТИПАХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД

© 1993 г. В. А. Дуров*, Б. Д. Бурсулая*, А. И. Новиков**, Т. А. Матковская***

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

**Российская академия медицинских наук, Научно-исследовательский институт трансплантации и искусственных органов, Москва

*** НПО ИРЕА, Москва

Поступила в редакцию 28.10.92 г.

Выполнено моделирование химических равновесий в водном растворе, являющемся прототипом плазмы крови. Рассчитаны концентрации молекулярно-ионных форм с участием катионов кальция и фосфат-анионов в диапазоне брутто-концентраций ионизированного кальция и общего фосфора от 0.5 до 3.0 мМ и значениях рН раствора от 7.1 до 7.8. Определены состояния ряда фосфатов кальция (кальция гидроортофосфат дигидрат (DCPD) – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ортофосфат кальция (TCP) – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, октакальция фосфат (OCP) – $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидроксиапатит (HA) – $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$) по отношению к границе области их кристаллизации. Установлено, что наиболее растворимый из фосфатов – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – является недосыщенным, а остальные фосфаты – пересыщенными по отношению к кристаллизации. Введен и апробирован критерий, характеризующий степень пересыщения соли по отношению к кристаллизации, основанный на введении расстояния между состояниями соли в растворе и на границе ее кристаллизации. На его основе дана количественная характеристика степени пересыщения фосфатов и их тенденции к кристаллизации в плазме крови.

Роль кальция в обеспечении жизнедеятельности человека (почечный обмен, образование и разрушение мягких тканей и пр.) общеизвестна (см., например, [1]). Однако большая часть работ в этой области носит описательный характер, количественному анализу указанных явлений уделяется значительно меньшее внимание. Это обусловлено, с одной стороны, сложностью биологических явлений (многокомпонентность исследуемых систем, недостаточно полные данные об их составе и наборе требуемых физико-химических параметров и т.п.), с другой – существованием объективного разрыва между работами физико-химической и медицинской направленности.

Накопление эмпирических наблюдений и результатов анализа биологических систем [1 - 4], развитие компьютерных методов описания физико-химических равновесий в многокомпонентных системах [5, 6] делают обоснованными попытки количественного моделирования явлений и равновесий в прототипах биологических сред с целью выявления состава присутствующих в них молекулярно-ионных форм, условий пересыщения и выпадения кристаллических модификаций различных солей и т.п. Особый интерес представляет моделирование равновесий с участием фосфатов кальция, которые в существенной степени регулируют условия функционирования биологических сред [1 - 4]. Хотя попытки такого моделирования в литературе известны [1 - 4], анализ

показывает, что они имеют весьма частный характер как по кругу поставленных вопросов, так и по степени общности используемых методов физико-химического анализа.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью работы являлось моделирование химических равновесий в жидкости, являющейся прототипом плазмы крови, в которых участвуют катионы кальция и разнообразные фосфат-анионы. Состав модельной водной среды по содержанию “инертных” ионов (натрий, хлор) – задавался на основе средних данных, относящихся к плазме крови, а именно – $[\text{Na}^+] = 140 \text{ мМ}$, $[\text{Cl}^-] = 109 \text{ мМ}$. “Инертность” указанных ионов означает, что их возможное участие в химических равновесиях не учитывалось, а учет их роли сводился к описанию их влияния на неидеальность раствора вследствие электростатических взаимодействий ионов, описываемых посредством ионной силы раствора I , определяемой выражением [7]

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2, \quad (1)$$

в котором c_i (М) обозначает молярную концентрацию ионов, присутствующих в растворе (как “инертных”, так и участвующих в равновесиях), z_i – заряд соответствующего иона. Пренебрежение участием в равновесиях ионов натрия и хлора

обосновано вследствие их малой комплексообразующей способности [7, 8].

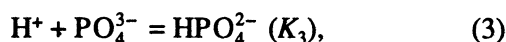
Помимо концентраций “инертных” компонентов задавались суммарные (брутто) концентрации участвующих в химических равновесиях “реагентов”, а именно – молярная брутто-концентрация ионов кальция $[Ca^{2+}]$, в “норме” она принималась равной 1.0 мМ, брутто-концентрация фосфора [P] (концентрация фосфора, входящего во все содержащие его формы), в “норме” она принималась равной 1.0 мМ, и показатель кислотности среды pH, значение которого в “норме” принималось равным 7.4. Все указанные величины допускают прямое лабораторное определение и могут служить характеристикой функционального состояния пациентов.

Схема химических равновесий в растворе включала следующие процессы:

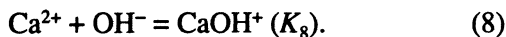
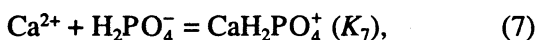
1. Диссоциация воды:



2. Последовательная диссоциация фосфорной кислоты:



3. Равновесия с образованием фосфатов и гидроксида кальция:



Константы равновесия (K_n) процессов (2) - (8) записывались в термодинамической форме, через активности реагентов, например:

$$K_w = a_{H^+} a_{OH^-} = \gamma_{H^+} c_{H^+} \gamma_{OH^-} c_{OH^-},$$

$$K_3 = \frac{\gamma_{HPO_4^{2-}} c_{HPO_4^{2-}}}{(\gamma_{H^+} c_{H^+}) (\gamma_{PO_4^{3-}} c_{PO_4^{3-}})}, \quad (9)$$

где c_i обозначают молярности реагентов, γ_i – их коэффициенты активности. Для нейтральных (молекулярных) частиц коэффициенты активности принимались равными единице, для заряженных частиц коэффициенты активности рассчитывались по уравнению [8]

$$\log \gamma_i = - \frac{z_i^2 A I^{1/2}}{1 + B a I^{1/2}}, \quad (10)$$

в котором I – ионная сила раствора (1), A и B – табулированные величины [8], a – радиус иона, для которого принято значение 4.8 Å, причем $B a \approx 1.5$. Уравнение (10) позволяет описать коэффициенты активности в растворах электролитов до

концентраций 0.1 - 0.2 М [8], что отвечает условиям рассматриваемой задачи.

Значения термодинамических констант равновесия процессов (2) - (8), полученных, как правило, путем экстраполяции данных к бесконечному разведению, известны в полном объеме для температуры 298 К [1, 9] и равны соответственно:

$$K_w = 1 \times 10^{-14}, \quad K_3 = 625, \quad K_4 = 1.59 \times 10^7, \\ K_5 = 7.94 \times 10^{10}, \quad K_6 = 500, \quad K_7 = 12, \quad K_8 = 25. \quad (11)$$

Для описания процессов кальцификации мягких тканей особый интерес представляют следующие фосфаты кальция¹ [1 - 4]:

кальция гидроортофосфат

дигидрат (DCPD) – $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$,

ортофосфат кальция (TCP) – $Ca_3(PO_4)_2$, (12)

октакальция фосфат (OCP) – $Ca_8H(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$,

гидроксиапатит (HA) – $Ca_5OH(PO_4)_3$.

Фосфаты расположены здесь в порядке возрастания их термодинамических произведений растворимости K_{sp} , значения которых известны для температуры 298 К [1 - 4] и равны

$$DCPD: K_{sp} = 2.56 \times 10^{-7}, \quad TCP: K_{sp} = 1.15 \times 10^{-29}, \\ OCP: K_{sp} = 1.03 \times 10^{-47}, \quad HA: K_{sp} = 3.37 \times 10^{-58}. \quad (13)$$

ОПИСАНИЕ АЛГОРИТМА РАСЧЕТОВ

Схема расчетов состояла в следующем. Первоначально задавались молярные брутто-концентрации ионов кальция $[Ca^{2+}]$, фосфора [P] и показатель кислотности среды pH; кроме того, заданными считались молярные концентрации “инертных” компонентов раствора (ионы натрия и хлора).

Далее, задавалась некоторая начальная концентрация фосфат-аниона $[PO_4^{3-}]$ и на основании уравнений материального баланса, значений термодинамических констант равновесий (2) - (8) (см. (11)), оценок коэффициентов активности реагентов по уравнению (10) рассчитывались начальные приближения для молярных концентраций c_i всех рассматриваемых молекулярных и ионных форм, входящих в уравнения (2) - (8). Далее, эти начальные приближения использовались для решения системы уравнений (уравнение материального баланса для фосфора, уравнения (2) - (8), условия (10), (11)), в результате которого рассчитывались окончательные молярные концентрации c_i молекулярных и ионных форм, входящих в уравнения (2) - (8). Решение указанной системы уравнений проводилось при помощи разработанной программы, использующей итерационный

¹ Используемые сокращенные названия фосфатов отвечают принятым в англоязычной литературе [1 - 4].

алгоритм, на каждом шаге которого проверяется совпадение опытных и рассчитанных брутто-концентраций фосфора; итерационная процедура считается завершённой, если различия не превышают 1 - 5%. Во всех рассмотренных случаях сходимость достигалась независимо от выбора начального приближения при pH от 7 до 14.

На основе этих данных производились расчеты термодинамических аналогов произведений растворимости K'_{sp} , например, для ТСП:

$$K'_{sp} = a_{Ca^{2+}}^3 a_{PO_4^{3-}}^2 = \gamma_{Ca^{2+}}^3 c_{Ca^{2+}}^3 \gamma_{PO_4^{3-}}^2 c_{PO_4^{3-}}^2 \quad (14)$$

Далее результаты расчетов величин K'_{sp} сопоставлялись с произведениями растворимости рассматриваемых фосфатов K_{sp} (13).

Если для некоторого фосфата выполняется условие $K_{sp} < K'_{sp}$, то это означает, что раствор этой соли является пересыщенным по отношению к ее термодинамически равновесному состоянию (насыщенный раствор в равновесии с кристаллами) и должна быть тенденция к кристаллизации этой соли.

Графически состав системы, возможность ее пересыщения удобно изображать в виде диаграммы [3], по оси абсцисс которой отложены величины $-\log([Ca^{2+}][OH^-]^2)$, а по оси ординат – величины $-\log([H^+]^3[PO_4^{3-}])$. В этом случае область состояний, пересыщенных по отношению к данному фосфату, располагается выше прямой линии, соответствующей уравнению:

$$-\log([H^+]^3[PO_4^{3-}]) = X \log([Ca^{2+}][OH^-]) + D, \quad (15)$$

где D – константы, определенные для рассматриваемых фосфатов выражениями

$$\begin{aligned} \text{DCPD: } D &= -\log(K_{sp} K_3 K_w^2), \\ \text{TCP: } D &= -\log(K_{sp} K_w^8)^{1/3}, \\ \text{DCP: } D &= -\log(K_{sp}^{1/2} K_w^3), \\ \text{HA: } D &= -\log(K_{sp}^{1/3} K_w^3), \end{aligned} \quad (16)$$

а X в уравнении (15) есть молярное отношение Ca/P в соответствующей соли кальция (например, для DCPD значение $X = 1/1 = 1$).

Степень пересыщения χ и соответственно способность фосфатов к кристаллизации характеризовались следующим образом. Концентрации катионов кальция и фосфат-анионов, отвечающие границе кристаллизации каждого из фосфатов, для раствора с заданным значением pH вычислялись по двухпараметрическому методу градиентного спуска.

Степень пересыщения χ характеризуется расстоянием в указанных координатах ($-\log([Ca^{2+}][OH^-]^2)$,

$-\log([H^+]^3[PO_4^{3-}])$) между точками, описывающими состояния данной соли в растворе и на границе ее кристаллизации. Эта величина рассчитывалась по соотношению:

$$\begin{aligned} \chi &= [(\log([Ca^{2+}][OH^-]_{кр}^2) - \\ &\quad - \log([Ca^{2+}][OH^-]^2))^2 + \\ &\quad + (\log([PO_4^{3-}][H^+]_{кр}^3) - \\ &\quad - \log \log([PO_4^{3-}][H^+]^3))^2]^{1/2} = \\ &= [(\log([Ca^{2+}]_{кр}/[Ca^{2+}]))^2 + \\ &\quad + (\log([PO_4^{3-}]_{кр}/[PO_4^{3-}]))^2]^{1/2}, \end{aligned} \quad (17)$$

в котором индекс “кр” обозначает концентрации ионов на границе кристаллизации соли.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты проводились для следующих состояний растворов. Значения pH растворов принимались равными 7.1, 7.4, 7.5 и 7.8, что отвечает вариациям pH в плазме крови. Для каждого из указанных значений pH проводилось 9 расчетов, отвечающих всем парным комбинациям трех значений брутто-концентраций ионов кальция – (0.5, 1.0, 1.5) и фосфат-анионов – (0.5, 1.0, 3.0), а именно: (1.0, 0.5), (1.0, 3.0), (1.0, 1.0), (1.5, 0.5), (1.5, 3.0), (1.5, 1.0), (0.5, 0.5), (0.5, 3.0), (0.5, 1.0) (концентрации даны в mM). Всего таким образом расчеты были выполнены для 36 наборов концентраций, описывающих состояния раствора, и варьируемых относительно “нормального” состояния раствора – pH 7.4, $[Ca^{2+}] = 1.0$ mM, $[P] = 1.0$ mM. Результаты расчетов приведены в табл. 1 - 4.

Прежде всего следует отметить, что во всех рассмотренных случаях растворы являются ненасыщенными по отношению к наиболее растворимому из фосфатов – $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (DCPD). Можно таким образом сделать заключение, что этот фосфат не участвует в процессах кальцификации мягких тканей, или во всяком случае его роль незначительна сравнительно с другими фосфатами. Именно этот фосфат, как можно полагать, является источником ионизированного кальция в плазме крови в результате “разрушения” мягких тканей.

В “нормальном” состоянии (pH 7.4, $[Ca^{2+}] = 1.0$ mM, $[P] = 1.0$ mM), как и во всех остальных случаях, наибольшую степень пересыщения χ в соответствии с использованным критерием имеет гидроксипатит (HA) $Ca_5OH(PO_4)_3$ ($\chi = 4.13$, табл. 2). Степени пересыщения двух других пересыщенных фосфатов – $Ca_3(PO_4)_2$ (TCP) – ($\chi = 3.31$), и $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (OCP) – ($\chi = 3.13$) близки друг к

Таблица 1. Брутто-концентрации ионизированного кальция (1) и общего фосфора (2), произведения активностей фосфатов K'_{sp} (3, 5, 7, 9) и степени пересыщения растворов χ (4, 6, 8, 10), pH 7.10

c_i , мМ		$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		$\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$		CaHPO_4	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.5	0.5	4.22×10^{-36}	2.66	9.82×10^{-21}	2.80	1.22×10^{-39}	3.58	4.58×10^{-16}	-8.19
0.5	1.0	3.17×10^{-35}	3.09	3.70×10^{-20}	3.14	8.92×10^{-39}	3.86	8.94×10^{-16}	-7.98
0.5	3.0	6.72×10^{-34}	3.45	2.80×10^{-19}	3.46	1.83×10^{-37}	4.14	2.48×10^{-15}	-7.66
1.0	0.5	6.56×10^{-35}	4.15	7.75×10^{-20}	4.74	3.86×10^{-38}	6.48	9.15×10^{-16}	-7.98
1.0	1.0	4.92×10^{-34}	3.18	3.08×10^{-19}	3.29	3.01×10^{-37}	4.06	1.81×10^{-15}	-7.77
1.0	3.0	1.05×10^{-32}	3.74	2.26×10^{-18}	3.75	5.93×10^{-36}	4.44	4.97×10^{-15}	-7.44
1.5	0.5	3.23×10^{-34}	4.46	2.56×10^{-19}	5.10	2.82×10^{-37}	6.89	1.36×10^{-15}	-7.86
1.5	1.0	2.42×10^{-33}	4.54	1.04×10^{-18}	5.09	2.33×10^{-36}	6.79	2.75×10^{-15}	-7.65
1.5	3.0	5.16×10^{-32}	3.90	7.77×10^{-18}	3.91	4.61×10^{-35}	4.60	7.50×10^{-15}	-7.31
K_{sp}		1.03×10^{-47}		1.15×10^{-29}		3.37×10^{-58}		2.56×10^{-7}	

Таблица 2. Брутто-концентрации ионизированного кальция (1) и общего фосфора (2), произведения активностей фосфатов K'_{sp} (3, 5, 7, 9) и степени пересыщения растворов χ (4, 6, 8, 10), pH 7.40

c_i , мМ		$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		$\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$		CaHPO_4	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.5	0.5	2.12×10^{-36}	2.59	9.82×10^{-21}	2.80	2.44×10^{-39}	3.64	2.30×10^{-16}	-8.41
0.5	1.0	1.66×10^{-35}	3.02	3.81×10^{-20}	3.14	1.86×10^{-39}	3.92	4.54×10^{-16}	-8.20
0.5	3.0	3.51×10^{-34}	3.38	2.88×10^{-19}	3.46	3.79×10^{-37}	4.21	1.26×10^{-15}	-7.88
1.0	0.5	3.29×10^{-35}	4.05	7.75×10^{-20}	4.74	7.70×10^{-38}	6.58	4.59×10^{-16}	-8.20
1.0	1.0	2.58×10^{-34}	3.13	3.17×10^{-19}	3.31	6.27×10^{-37}	4.13	9.21×10^{-16}	-7.98
1.0	3.0	5.46×10^{-33}	3.67	2.32×10^{-18}	3.76	1.23×10^{-36}	4.50	2.52×10^{-15}	-7.65
1.5	0.5	1.62×10^{-34}	4.36	2.56×10^{-19}	5.10	5.63×10^{-37}	6.99	6.80×10^{-16}	-8.08
1.5	1.0	1.27×10^{-33}	4.44	1.07×10^{-18}	5.08	4.88×10^{-36}	6.87	1.40×10^{-15}	-7.86
1.5	3.0	2.69×10^{-32}	3.83	7.97×10^{-18}	3.92	9.57×10^{-35}	4.67	3.81×10^{-15}	-7.52
K_{sp}		1.03×10^{-47}		1.15×10^{-29}		3.37×10^{-58}		2.56×10^{-7}	

Таблица 3. Брутто-концентрации ионизированного кальция (1) и общего фосфора (2), произведения активностей фосфатов K'_{sp} (3, 5, 7, 9) и степени пересыщения растворов χ (4, 6, 8, 10), pH 7.50

c_i , мМ		$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		$\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$		CaHPO_4	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.5	0.5	1.68×10^{-36}	2.57	9.82×10^{-21}	2.80	3.07×10^{-39}	3.66	1.83×10^{-16}	-8.49
0.5	1.0	1.32×10^{-35}	2.99	3.81×10^{-20}	3.14	2.34×10^{-38}	3.95	3.61×10^{-16}	-8.27
0.5	3.0	2.79×10^{-34}	3.36	2.88×10^{-19}	3.46	4.77×10^{-37}	4.23	9.99×10^{-16}	-7.95
1.0	0.5	2.61×10^{-35}	4.02	7.75×10^{-20}	4.74	9.69×10^{-38}	6.61	3.64×10^{-16}	-8.28
1.0	1.0	2.05×10^{-34}	3.10	3.17×10^{-19}	3.31	7.90×10^{-37}	4.15	7.31×10^{-16}	-8.06
1.0	3.0	4.34×10^{-33}	3.65	2.32×10^{-18}	3.76	1.55×10^{-35}	4.52	2.00×10^{-15}	-7.73
1.5	0.5	1.28×10^{-34}	4.32	2.56×10^{-19}	5.10	7.09×10^{-37}	7.03	5.40×10^{-16}	-8.16
1.5	1.0	1.01×10^{-33}	4.41	1.07×10^{-18}	5.08	6.15×10^{-36}	6.90	1.11×10^{-15}	-7.93
1.5	3.0	2.14×10^{-32}	3.80	7.97×10^{-18}	3.92	1.20×10^{-34}	4.69	3.02×10^{-15}	-7.60
K_{sp}		1.03×10^{-47}		1.15×10^{-29}		3.37×10^{-58}		2.56×10^{-7}	

Таблица 4. Брутто-концентрации ионизированного кальция (1) и общего фосфора (2), произведения активностей фосфатов K_{sp} (3, 5, 7, 9) и степени пересыщения растворов χ (4, 6, 8, 10), pH 7.80

c_i , мМ		$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		$\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$		CaHPO_4	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.5	0.5	8.43×10^{-37}	2.49	9.82×10^{-21}	2.80	6.12×10^{-39}	3.72	9.15×10^{-17}	-8.71
0.5	1.0	6.60×10^{-36}	2.92	3.81×10^{-20}	3.14	4.67×10^{-38}	4.01	1.81×10^{-16}	-8.49
0.5	3.0	1.40×10^{-34}	3.28	2.88×10^{-19}	3.46	9.53×10^{-37}	4.29	5.01×10^{-16}	-8.17
1.0	0.5	1.31×10^{-35}	3.92	7.75×10^{-20}	4.74	1.93×10^{-37}	6.71	1.83×10^{-16}	-8.49
1.0	1.0	1.03×10^{-34}	3.03	3.17×10^{-19}	3.31	1.58×10^{-36}	4.21	3.67×10^{-16}	-8.28
1.0	3.0	2.17×10^{-33}	3.57	2.32×10^{-18}	3.76	3.09×10^{-35}	4.58	1.00×10^{-15}	-7.94
1.5	0.5	6.44×10^{-35}	4.22	2.56×10^{-19}	5.10	1.41×10^{-36}	7.13	2.71×10^{-16}	-8.37
1.5	1.0	5.05×10^{-34}	4.31	1.07×10^{-18}	5.08	1.23×10^{-35}	7.00	5.56×10^{-16}	-8.15
1.5	3.0	1.07×10^{-32}	3.73	7.97×10^{-18}	3.92	2.40×10^{-34}	4.75	1.52×10^{-15}	-7.81
K_{sp}		1.03×10^{-47}		1.15×10^{-29}		3.37×10^{-58}		2.56×10^{-7}	

другу и значительно ниже, чем для гидроксиапатита. Таким образом, в “норме” вероятность участия фосфатов в процессах кальцификации мягких тканей убывает в ряду:



При “нормальном” значении pH 7.4 гидроксиапатит (HA) является наиболее пересыщенным и при всех остальных значениях концентраций кальция и фосфора (табл. 2), причем неравенства (18), характеризующие убывание степени пересыщения сохраняются, так же как сохраняется и относительная близость пересыщений для ТСР и ОСР. Важно отметить, что неравенство $\text{ТСР} > \text{ОСР}$ для степени пересыщения противоположно таковому для произведений растворимости этих фосфатов – $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ОСР) является вторым (после гидроксиапатита) из наименее растворимых фосфатов (13). Характер вариаций степеней пересыщения фосфатов при “нормальном” значении pH приведен в табл. 2.

При “низком” содержании кальция ($c_{\text{Ca}^{2+}} = 0.5$ мМ) при увеличении содержания фосфора (от $c_p = 0.5$ до 3.0 мМ) степени пересыщения трех наиболее труднорастворимых фосфатов (HA, ТСР, ОСР) монотонно возрастают, причем степени пересыщения ТСР и ОСР сближаются между собой, с одной стороны, и приближаются к степени пересыщения HA – с другой. Характер этих зависимостей качественно понятен уже из определения произведения активностей и стехиометрического состава солей. Соответственно, приближается к линии насыщения и наиболее растворимый из фосфатов – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD) (табл. 2).

При “среднем” содержании кальция ($c_{\text{Ca}^{2+}} = 1.0$ мМ) при увеличении содержания фосфора (от $c_p = 0.5$ до 3.0 мМ) степени пересыщения трех наиболее труднорастворимых фосфатов (HA, ТСР,

ОСР) проходят через минимум, причем степени пересыщения ТСР и ОСР сближаются между собой, с одной стороны, и приближаются к степени пересыщения HA – с другой. Соответственно, приближается к линии насыщения и наиболее растворимый из фосфатов – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 2).

Наконец, при “высоком” содержании кальция ($c_{\text{Ca}^{2+}} = 1.5$ мМ) при увеличении содержания фосфора (от $c_p = 0.5$ до 3.0 мМ) степень пересыщения $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ОСР) проходит через максимум, а степени пересыщения двух других труднорастворимых фосфатов (HA, ТСР) монотонно убывают, причем степени пересыщения ТСР и ОСР сближаются между собой, с одной стороны, и приближаются к степени пересыщения гидроксиапатита (HA) – с другой. Соответственно, приближается к линии насыщения и наиболее растворимый из фосфатов DCPD (табл. 2). Как и в предыдущем случае, обнаруженные зависимости степени пересыщения обуславливаются общим нетривиальным балансом всей совокупности равновесий в растворе.

Характер остальных зависимостей степеней пересыщения от pH, концентраций кальция и фосфора виден из табл. 1 - 4, и в целом можно констатировать, что они качественно подобны указанным выше закономерностям для значения pH 7.40. Во всех случаях, еще раз отметим, наибольшую степень пересыщения имеет гидроксиапатит, и соотношение степеней пересыщения дается неравенствами (18). Из общих закономерностей отметим следующие. Во-первых, степень пересыщения ОСР монотонно уменьшается при увеличении pH раствора, что обусловлено уменьшением концентрации ионов водорода, входящих в выражение для произведения растворимости этой соли в первой степени. Во-вторых, степень пересыщения ТСР практически не зависит от

pH раствора, что обусловлено отсутствием ионов водорода в составе этого фосфата. В-третьих, степень пересыщения НА возрастает при увеличении pH раствора, что связано с увеличением концентрации ионов гидроксидов (соответственно, уменьшением концентрации ионов водорода), входящих в выражение для произведения растворимости этой соли в первой степени закономерностей.

Следует иметь в виду известную относительность используемого критерия пересыщения данной соли, носящего в значительной степени "геометрический" характер. Явления спонтанной гомогенной и гетерогенной кристаллизации, как известно, определяются разнообразными и не до конца исследованными факторами как термодинамической, так и кинетической природы. Проведенные расчеты выделяют и количественно характеризуют один из важнейших факторов — степень пересыщения, и поэтому могут служить основой при моделировании и диагностике явле-

ний кальцификации мягких тканей и постановке соответствующих экспериментальных работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Walser M.* // *Renal Physiology* / Ed. by J. Orloff, P.W. Berline. Washington, 1973. P. 555 - 586.
2. *Robertson W.G.* // *Clin. Chim. Acta.* 1968. V. 24. P. 149.
3. *Hay D.I., Schluckebier S.K., Moreno E.C.* // *Calcified Tissue International.* 1982. V. 34. P. 531.
4. *Eidelman N., Chow L.C., Brown W.E.* // *Ibid.* 1987. V. 40. № 1. P. 71.
5. *Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
6. *Евсеев А.М., Николаева Л.С.* Математическое моделирование равновесий в растворах. М.: Изд-во МГУ, 1988.
7. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1977.
8. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. *Sillen L.G., Martell A.E.* Solubility constants of metal-ion complexes. Chem. Soc., London, Spec. Publ. 1964. P. 17.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.653:547:535

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВ С ОСНОВАНИЯМИ

© 1993 г. А. А. Столов, С. В. Изосимова, В. А. Бреус, С. А. Неклюдов, Б. Н. Соломонов

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 29.09.92 г.

Методом ИК-спектроскопии определены энтальпии комплексов с водородной связью, образуемых фенил-, *n*-Вг-фенил-, бензоилацетиленом и метилпропиолатом с основаниями: диоксаном, ацетоном, диметилформамидом и диметилсульфоксидом.

Способность замещенных ацетиленов к образованию комплексов с водородной связью (ВС) в значительной степени определяет их химические и физико-химические свойства. Поэтому важными являются количественные данные по константам равновесия K и энтальпиям комплексообразования ΔH конкретных ацетиленов. В данной работе методом ИК-спектроскопии определены значения ΔH для комплексов, образуемых фенил- (I), *n*-Вг-фенил- (II), бензоилацетиленом ($C_6H_5C(O)C\equiv CH$, III) и метилпропиолатом ($CH_3OC(O)C\equiv CH$, IV) с основаниями: диоксаном, ацетоном, диметил-формамидом (ДМФА) и диметилсульфоксидом (ДМСО).

Соединения I - IV синтезировали по методикам, описанным в [1, 2]. Инфракрасные спектры регистрировали на спектрофотометре "SPECORD M80" и обрабатывали с помощью компьютера. Изучали область валентных колебаний группы $\equiv C-H$ ($3400 - 3000\text{ см}^{-1}$), наиболее чувствительной к образованию ВС.

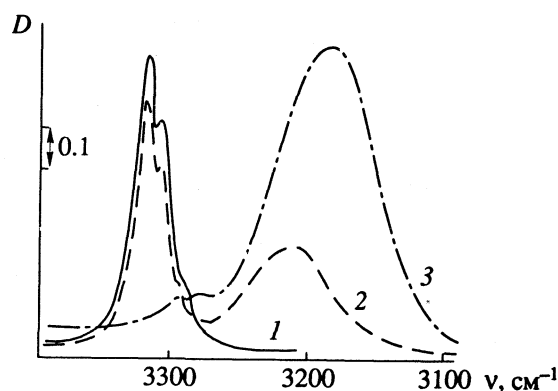
В ИК-спектрах растворов I - IV в CCl_4 (концентрации $(2 - 6) \times 10^{-2}$ моль/л) валентные колебания проявляются в виде сложной полосы, содержащей три (I, II) и две (III, IV) компоненты (рисунк). Положение и относительная интенсивность компонент не зависят от концентрации ацетиленов в CCl_4 , поэтому наличие сложного контура не является следствием самоассоциации соединений I - IV. Согласно [3, 4], наличие нескольких компонент обусловлено резонансом Ферми валентного и обертона деформационного колебаний группы $\equiv C-H$.

При добавлении к раствору ацетилена в CCl_4 протонаакцептора в спектре появляется широкая полоса комплекса, при этом уменьшаются интенсивности полос неассоциированной группы $\equiv C-H$ (рисунок). Равновесие заметно смещается в сторону комплекса лишь при достаточно больших концентрациях оснований (~ 5 моль/л для диоксана и ~ 1 моль/л для ДМСО). Большие концентрации оснований существенно изменяют

диэлектрическую проницаемость раствора, что должно приводить к изменению интегральных коэффициентов поглощения "свободных" групп $\equiv C-H$ [5, 6]. Последний факт может привести к возникновению систематических ошибок при определении констант равновесия, поэтому значения K нами не измерялись.

Величины ΔH находились двумя способами: а) по температурной зависимости $\ln(I_{\text{связ}}/I_{\text{своб}}) = f(T^{-1})$, где $I_{\text{связ}}$ и $I_{\text{своб}}$ – интегральные интенсивности полос "связанной" и "свободной" групп $\equiv C-H$; б) по правилу интенсивностей [7].

Зависимости $\ln(I_{\text{связ}}/I_{\text{своб}}) = f(T^{-1})$ изучались при 30 - 80-кратном избытке протонаакцептора, что дает основание определять значения ΔH из наклона соответствующих графиков. Исследования проводились в температурном диапазоне 288 - 343 К. Для нахождения величин $I_{\text{своб}}$ и $I_{\text{связ}}$ проводилось разделение перекрывающихся контуров. При этом использовалось предположение о симметричности полосы, соответствующей ассоцииро-



Фрагменты ИК-спектров растворов *n*-Вг-фенилацетилена (II) при 298 К: 1 – раствор (II) в CCl_4 , концентрация 0.05 моль/л; 2 – раствор (II) в CCl_4 с добавлением 1.3 моль/л ДМСО; 3 – раствор (II) в ДМСО, концентрация 0.09 моль/л.

Спектральные и термодинамические характеристики комплексообразования замещенных ацетиленов

Растворитель	$\Delta\nu$, см ⁻¹	$A \times 10^{-4}$, см/ммоль	$-\Delta H$, ккал/моль		
			(а)	(б)	(в)
I					
Диоксан	67	1.4	1.3 ± 0.1	0.9	1.2
Ацетон	57	1.5	—	1.0	1.4
ДМФА	92	2.1	—	1.6	1.8
ДМСО	122	2.5	1.4 ± 0.3	2.0	1.5
II					
Диоксан	71	1.7	1.4 ± 0.1	1.2	1.6
Ацетон	59	1.9	—	1.4	1.4
ДМФА	96	2.6	—	2.1	—
ДМСО	124	2.5	1.7 ± 0.3	2.0	1.9
III					
Диоксан	86	1.7	1.8 ± 0.3	1.5	0.9
Ацетон	72	1.8	—	1.6	0.7
ДМФА	122	2.6	—	2.4	1.6
ДМСО	158	2.5	2.5 ± 0.5	2.3	1.4
IV					
Диоксан	88	1.7	1.6 ± 0.3	1.6	1.7
Ацетон	72	1.9	—	1.8	1.8
ДМФА	126	2.4	—	2.7	2.6
ДМСО	162	2.6	2.7 ± 0.3	2.9	2.9

Примечание. A — интегральный коэффициент поглощения полосы валентных колебаний групп $\equiv\text{C}-\text{H}$, точность определения $\pm 0.1 \times 10^4$ см/ммоль. Случайная ошибка определения ΔH по правилу интенсивностей составляет ± 0.2 ккал/моль.

ванным группам $\equiv\text{C}-\text{H}$. Полученные значения приведены в таблице (столбец (а)).

Правило интенсивностей применялось нами к спектрам растворов I - IV в чистых основаниях. Наряду с полосой поглощения комплекса, в каждом спектре проявляется слабое плечо “свободных” групп $\equiv\text{C}-\text{H}$ (рисунок), что указывает на неполное связывание ацетиленов. Поскольку для всех растворов интегральная интенсивность “свободной” полосы не превышает 5% общей интенсивности, факт неполного связывания в расчет не принимался. Нами были измерены интегральные коэффициенты поглощения (A) полос “свободных” групп $\equiv\text{C}-\text{H}$ ацетиленов в CCl_4 , которые составляли (10^4 см/ммоль): 0.80 (I), 0.80 (II), 0.62 (III) и 0.53 (IV). Соответствующие значения для растворов в чистых основаниях приведены в таблице. Рассчитанные по правилу интенсивностей значения ΔH (столбец (б) таблицы) находятся в хорошем согласии с результатами температурных измерений.

Нами была изучена корреляция между сдвигом полосы $\Delta\nu$ (раствор в чистом основании относительно раствора в CCl_4) и энтальпией комплексообразования, полученной по правилу интенсивностей. Согласно литературным данным [7, 8], для значений ΔH , лежащих в интервале 0 - 3 ккал/моль, зависимость ΔH от $\Delta\nu$ является линейной функцией с нулевым свободным членом. Полагая это, мы получили для ацетиленов I - IV (ΔH , ккал/моль; $\Delta\nu$, см⁻¹):

$$-\Delta H = (18 \pm 1) \times 10^{-3} \Delta\nu. \quad (1)$$

Среднеквадратичное отклонение составляет 0.3 ккал/моль. Отметим, что полученный нами коэффициент пропорциональности между величинами ΔH и $\Delta\nu$ отличается от такового для связей $\text{OH} \dots \text{B}$ (в среде CCl_4): 25×10^{-3} ккал см/моль [7].

Ранее [9] калориметрически были определены энтальпии специфического взаимодействия I - IV (А) с теми же протоноакцепторными растворителями (S) $\Delta H_{\text{вз}}^{\text{АС}}$ (сп), (таблица, столбец (в)).

Оценка величин $\Delta H_{\text{вз}}^{\text{АС}}$ (сп) проводилась методом, основанным на изучении зависимости энтальпии сольватации от молекулярной рефракции [10].

Сопоставление значений $\Delta H_{\text{вз}}^{\text{АС}}$ (сп) с энтальпиями водородной связи, полученными спектроскопически, показывает хорошее согласие для соединений I, II и IV. Значения $\Delta H_{\text{вз}}^{\text{АС}}$ (сп) для соединения III оказались систематически заниженными, что можно объяснить неудачным выбором соединений, моделирующих неспецифическую сольватацию III. Укажем, что в [11] аналогичное несоответствие результатов наблюдалось при изучении ВС три-хлорэтилена.

Как следует из таблицы, соединения I и II образуют ВС примерно одинаковой силы. То же относится к паре соединений III и IV. Эти результаты, а также данные работ [3, 12 - 16] указывают на то, что кислотность терминальных ацетиленов определяется, в первую очередь, фрагментом молекулы, присоединенным непосредственно к группе $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, и практически не зависит от остальной части молекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. James D.S., Fanta P.E. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. № 9. P. 3346.
2. Bowden K., Heilborn I.M., Jones E.R.H., Weddon B.C.L. // J. Chem. Soc. 1946. № 1. P. 39.
3. Гаспилович Е.А., Шигорин Д.Н. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 8. С. 1353.
4. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
5. Garcia M.V., Pinto G., Redondo M.I., Morcillo J. // An Quim A / Real Soc. Esp. Quim. 1988. V. 84. № 3. Suppl. № 3. P. 293.

6. Redondo M.I., Garcia M.V., Morcillo J. // J. Mol. Struct. 1988. V. 175. P. 313.
7. Иогансен А.В. // Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981. С. 112.
8. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462 с.
9. Бреус В.А., Неклюдов С.А., Хисамутдинова Ю.Ф. // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. IV Всесоюз. совещ. Иваново, 1989. С. 108.
10. Соломонов Б.Н., Коновалов А.И., Новиков В.Б. и др. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 9. С. 1889.
11. Борисовер М.Д., Столов А.А., Изосимова С.В. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 3. С. 594.
12. Brand J.C.D., Eglinton G., Morman J.F. // J. Chem. Soc. 1960. № 6. P. 2526.
13. Куркчи Г.А. Исследование водородной связи в растворах ацетиленовых углеводородов: Автореф. дис. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1964. 14 с.
14. Mesubi M.A., Hammaker R.M. // Spectrochim. Acta. 1975. V. 31A. № 12. P. 1885.
15. Hallman J.H., Stephenson W.K., Fuchs R. // Can. J. Chem. 1983. V. 61. № 9. P. 2044.
16. Joesten M.D., Schaad L.J. Hydrogen bonding. N.Y.: Marcel Dekker J.N. L., 1974. 622 p.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБЛАСТИ
НЕСМЕШИВАЕМОСТИ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ
СВИНЕЦ–СЕРА

© 1993 г. В. М. Глазов, Л. М. Павлова, Г. К. Мамбетерзина

Московский институт электронной техники

Поступила в редакцию 15.10.92 г.

На основе анализа имеющейся термодинамической информации при использовании модели Хоха–Арпсхофена обнаружено наличие области несмешиваемости жидких растворов в системе свинец–сера. Показано, что эта область описывается симметричной бинодалью и опирается своими концами на линию трехфазного монотектического равновесия при температуре 1314 К. Наличие области несмешиваемости подтверждено методом микроструктурного анализа сплава $Pb_{0.7}S_{0.3}$, полученного путем закалки из области несмешиваемости жидких растворов. Отмечено, что двухфазные жидкие смеси устойчивы при нагреве до значительных температур (выше 1700 К).

Вопрос о характере фазовых равновесий в системе свинец–сера имеет важное значение с двух точек зрения. Во-первых, наличие области несмешиваемости жидких растворов позволяет легко и просто решить задачу черногового рафинирования свинца от серы [1]. При этом от раствора Pb–S отбирается часть, обогащенная свинцом, которая используется для получения очищенного свинца. Таким образом, знание области расслаивания жидких растворов Pb–S представляет практический интерес в металлургии свинца.

Во-вторых, решение вопроса о протяженности области несмешиваемости жидких растворов в этой системе позволяет конкретизировать температурно-концентрационный диапазон первичной кристаллизации сульфида свинца, представляющего в настоящее время интерес для полупроводниковой электроники [2]. По этим причинам исследованию фазовых равновесий в системе Pb–S посвящено значительное число работ, проведение которых началось еще в конце прошлого столетия и продолжается до настоящего времени. Обзор этих исследований приводится в справочнике Хансена [3] и его дополнениях [4, 5], а также в работах [2, 6, 7].

Рассмотрение оригинальных работ по исследованию фазовых равновесий в системе Pb–S приводит к заключению, что вопрос о наличии или отсутствии расслаивания жидких растворов в рассматриваемой системе в области концентраций до 50 ат. % серы остается до настоящего времени невыясненным. Обращают на себя внимание достаточно старые работы академика А.Н. Вольского, который прямо рассматривает возможности обогащения свинцом растворов Pb–S за счет их расслаивания. Так, в работе [1] приводится вариант фазовой диаграммы, соглас-

но которому область расслаивания простирается от 19 до 41 ат. % серы при температуре 1041°C, которая при этом рассматривается как температура трехфазного монотектического равновесия. В ряде обзорных и оригинальных работ допускается отсутствие расслаивания жидких растворов системы Pb–S. Однако в одной из последних работ Куллеруда [8] обосновывается значительно более узкая область несмешиваемости жидких растворов, чем в работе [1] при той же температуре монотектической горизонтали.

Задачей настоящей работы является попытка решения вопроса о наличии или отсутствии расслаивания жидких растворов в частной системе Pb–PbS на основе имеющихся термодинамических свойств жидких растворов в указанной частной системе и использования модельных представлений при расчетах фазовых равновесий [9].

Следует отметить, что значительное число экспериментальных данных по термическому анализу вследствие их разброса не может истолковываться однозначно, так как затруднительно отличать участок пологого ликвидуса от монотектической горизонтали. В пользу этого соображения свидетельствуют и существенные различия в данных по температурам плавления сульфида свинца, и различный характер влияния избытка свинца и серы по отношению к стехиометрическому составу соединения [10, 11]. Для решения поставленной задачи нами анализировалась концентрационная зависимость энергии смешения Гиббса при различных температурах в указанном диапазоне составов.

В основу расчетов были положены экспериментальные данные по исследованиям энтальпии сплавов Pb–PbS, полученные в работах Итаки с соавторами [12, 13]. Обозначим изменение

энтальпии в интервале температур от Θ до T через J_T . Тогда

$$J_T = H_T - H_\Theta, \quad (1)$$

где H_T – энтальпия при температуре T , а H_Θ – энтальпия при стандартной температуре Θ . Интегрированием уравнения Гиббса–Гельмгольца с использованием (1) можно показать, что для сплава произвольного состава

$$G_T = H_T - TS_T = T \int_{1/\Theta}^{1/T} J_T d(1/T) + H_\Theta - TS_\Theta. \quad (2)$$

Согласно определению функций смешения бинарного раствора,

$$\Delta G_{T,x}^M = \Delta G_{T,x}^I - xG_{T,A}^0 - (1-x)G_{T,B}^0, \quad (3)$$

где верхние индексы “0” означают принадлежность к чистому компоненту, а нижний индекс “x” указывает состав рассматриваемой смеси.

Преобразование (3) с учетом (2) приводит к следующему соотношению:

$$\Delta G_{T,x}^M = T \left\{ \int_{1/\Theta}^{1/T} J_{T,x} d(1/T) - x \int_{1/\Theta}^{1/T} J_{T,A}^0 d(1/T) - (1-x) \int_{1/\Theta}^{1/T} J_{T,B}^0 d(1/T) \right\} + \Delta H_{\Theta,x}^M - T \Delta S_{\Theta,x}^M, \quad (4)$$

где $\Delta H_{\Theta,x}^M$ и $\Delta S_{\Theta,x}^M$ – энтальпия и энтропия смешения при стандартной температуре Θ .

Энтальпия и энтропия смешения при произвольной температуре T определяются из выражений

$$\Delta H_{T,x}^M = J_{T,x} - xJ_{T,A}^0 - (1-x)J_{T,B}^0 + \Delta H_{\Theta,x}^M, \quad (5)$$

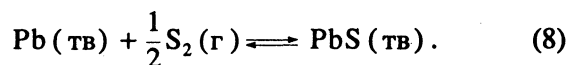
$$\Delta S_{T,x}^M = (\Delta H_{T,x}^M - \Delta G_{T,x}^M) / T \quad (6)$$

или с учетом значений $\Delta G_{T,x}^M$ и $\Delta H_{T,x}^M$ согласно (4) и (5) имеем

$$\Delta S_{T,x}^M = \frac{1}{T} [J_{T,x} - xJ_{T,A}^0 - (1-x)J_{T,B}^0] - \int_{1/\Theta}^{1/T} J_{T,x} d(1/T) + x \int_{1/\Theta}^{1/T} J_{T,A}^0 d(1/T) + (1-x) \int_{1/\Theta}^{1/T} J_{T,B}^0 d(1/T) + \Delta S_{\Theta,x}^M. \quad (7)$$

Используя уравнение (4), мы рассчитали концентрационную зависимость функций смешения $\Delta G_{T,x}^M$ в системе Pb–S при температурах 1473 и 1373 К. Результаты расчета представлены на рис. 1. В качестве стандартной была принята температура $\Theta = 560$ К, при которой, согласно фазовой диаграмме (см. [2–7]), в равновесии находятся практически чистый твердый свинец и его сульфид. Это дает возможность легко определять

стандартные функции смешения промежуточных сплавов в указанном диапазоне концентраций по правилу аддитивности. С учетом точечного характера промежуточной фазы теплота и энтропия смешения для сплава стехиометрического состава определяются на основе термодимических характеристик реакции образования сульфида свинца



При расчетах величин $\Delta G_{T,x}^M$ на основе экспериментальных данных Итагаки с соавторами [12, 13] использовались значения термодимических свойств чистых компонентов из справочника В.П. Глушко и др. [14], в котором представлены взаимосогласованные данные.

При рассмотрении концентрационной зависимости изменения энергии Гиббса при смешении, представленной на рис. 1, становится очевидным, что в некотором интервале концентраций при каждой данной температуре в системе Pb–S возможно расслаивание на два жидких раствора. Это заключение вытекает из того явного обстоятельства, что к двум различным участкам на кривой $\Delta G_T^M = f(x)$ можно провести общую касательную. Точки касания собственно и определяют равновесные составы растворов, сосуществующих друг с другом при каждой данной температуре. Для двух рассматриваемых температур зависимости $\Delta G_T^M = f(x)$, полученные с применением машинной графики на основе экспериментальных результатов [12, 13] с привлечением опорных данных [14], приведены на рис. 2. Видно, что в диапазоне составов, отвечающих выпуклости на кривых $\Delta G_T^M = f(x)$, возможно расслаивание на две фазы, составы которых определяются по точкам касания при проведении общей касательной, как это показано на примере кривой при 1373 К (верхняя кривая на рис. 2). Однако, так как отклонения кривой $\Delta G_T^M = f(x)$ от касательной незначительны, нахождение точек касания сопряжено с определенными вычислительными трудностями. Поэтому для нахождения равновесных концентраций расслаивающихся растворов нами был применен метод минимизации энергии Гиббса двухфазной смеси, который, собственно, и позволил решить задачу.

Для проведения расчетов указанным способом был предложен алгоритм и разработана программа на языке ФОРТРАН для персональной ЭВМ типа IBM PC/AT. Математическое решение

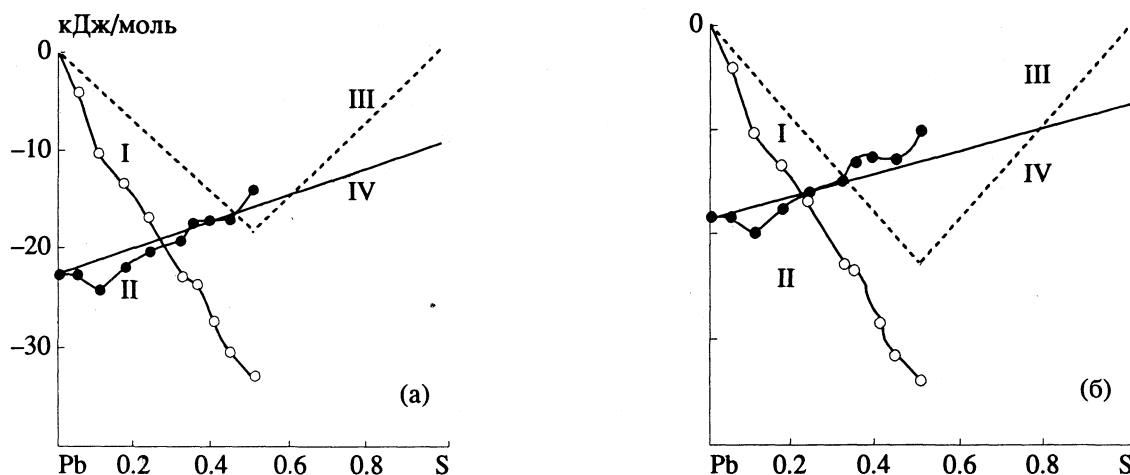


Рис. 1. Концентрационные зависимости энергии смешения Гиббса (I) расплавов свинец-сера, образованных из жидких компонентов при 1473 К (а) и 1373 К (б), а также отдельных вкладов в нее согласно уравнению (4):

$$\text{II} - T \int_{1/\theta}^{1/T} J_T d(1/T), \text{III} - \Delta H_{\Theta}^{\text{м}} - T \Delta S_{\Theta}^{\text{м}}, \text{IV} - x \int_{1/\theta}^{1/T} J_{T, \text{Pb}(\text{ж})}^0 d(1/T) + (1-x) \int_{1/\theta}^{1/T} J_{T, \text{S}(\text{ж})}^0 d(1/T).$$

задачи сводилось к поиску минимума функционала

$$\Delta G_{\min}^{\text{м}} = \sum_{\alpha} \left(n_1^{\alpha} \ln \frac{n_1^{\alpha}}{n_1^{\alpha} + n_2^{\alpha}} + n_2^{\alpha} \ln \frac{n_2^{\alpha}}{n_1^{\alpha} + n_2^{\alpha}} + n_1^{\alpha} \ln \gamma_1^{\alpha} + n_2^{\alpha} \ln \gamma_2^{\alpha} \right). \quad (9)$$

В этом выражении верхний индекс “ α ” означает принадлежность к фазе. В качестве независимых переменных были использованы числа молей первого и второго компонентов в первой фазе. Соответствующие величины для второй фазы в формуле (9) определяются следующими соотношениями:

$$n_1^{(2)} = b_1 - n_1^{(1)}, \quad (10)$$

$$n_2^{(2)} = b_2 - n_2^{(1)}, \quad (11)$$

где $b_1 \equiv x_1$, $b_2 \equiv x_2$, т.е. брутто-состав исходной расплаивающейся смеси.

Для аналитического описания избыточной энергии Гиббса была привлечена модель Хоха-Арпсхофена [15, 16]. Эта модель привлекательна тем, что она отражает черты модели ассоциированных растворов и вместе с тем не требует конкретизации физико-химической природы ассоциатов. В пределе, когда $n = 2$, она сводится к модели регулярных растворов. Вместе с тем с вычислительной точки зрения она удобна, так как в отличие от модели ассоциативных равновесий она содержит параметры, не зависящие от состава раствора, а поиск самих параметров облегчается за счет простоты аналитических взаимо-

связей термодинамических функций с параметрами моделей.

Обобщая модель Хоха-Арпсхофена на произвольное число ассоциатов в растворе, основное выражение для избыточной энергии Гиббса можно представить в следующем виде:

$$\Delta G^E = \sum_k W_k n_k [1 - x_2 - (1 - x_2)^{n_k}] + \sum_l M_l m_l (x_2 - x_2^{m_l}), \quad (12)$$

где W_k и M_l – параметры, характеризующие энергию связей в ассоциатах; n_k и m_l – величины, определяющие число атомов в соответствующих ассо-

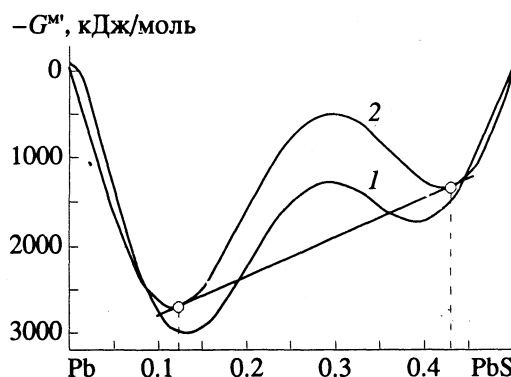


Рис. 2. Определение равновесных составов несмешивающихся растворов в системе Pb–PbS путем проведения общей касательной к кривым концентрационной зависимости энергии смешения Гиббса при 1473 (1) и 1373 К (2) (построение выполнено методом машинной графики на IBM PC/AT).

циатах. При этом допускается, что параметры W_k и M_l зависят от температуры линейно.

С учетом (12) значения коэффициентов активности, входящие в соотношения (9), можно представить в следующем виде:

$$\ln \gamma_1 = \sum_k W_k n_k [1 - n_k (1 - x_2)^{n_k - 1} + (n_k - 1) \times \\ \times (1 - x_2)^{n_k}] + \sum_l M_l m_l (m_l - 1) x_2^{m_l - 1}, \quad (13)$$

$$\ln \gamma_2 = \sum_k W_k n_k (n_k - 1) (1 - x_2)^{n_k} + \\ + \sum_l M_l m_l [1 - m_l x_2^{m_l - 1} + (m_l - 1) x_2^{m_l}], \quad (14)$$

где $W_k = W_k/RT$, $M_l = M_l/RT$.

Проведя расчеты значений $n_1^{(1)}$ и $n_2^{(1)}$ и определив при помощи (10), (11) параметры $n_1^{(2)}$ и $n_2^{(2)}$ для различных температур и значения соответствующих концентраций компонентов, можно воспроизвести линию моновариантного равновесия, ограничивающую область несмешиваемости жидких растворов. Область поиска переменных $n_1^{(1)}$ и $n_2^{(1)}$ определяется на интервале

$$0 < n_1^{(1)} < b_1, \quad 0 < n_2^{(1)} < b_2. \quad (15)$$

Значения b_1 и b_2 задаются, исходя из предполагаемого состава критической точки купола расслаивания.

Опираясь на экспериментальные данные, представленные на рис. 1, мы оценили параметры модели Хоха–Арпсхофена при двух температурах: 1373 и 1473 К.

Оптимальные значения показателей n_k и m_l устанавливали путем формального перебора целых чисел от 2 до 32. При этом значения энергетических параметров находились из условия наилучшего согласования с экспериментальными данными, приведенными на рис. 1. Согласно проведенным расчетам, можно утверждать, что расплавы системы Pb–S в интервале концентраций до 50 ат. % серы отличаются сложным строением и их можно отнести к полидисперсным системам.

Результаты расчетов равновесных составов несмешивающихся растворов при указанных температурах приведены на диаграмме состояний системы Pb–S (рис. 3). Отметим, что результаты вычислений равновесных составов фаз совпадают с полученными графически на основе рис. 2.

На рис. 3 представлены также экспериментальные результаты, полученные методом ДТА в работах [3, 8, 11, 17]. Пунктиром псказана область расслаивания жидких растворов согласно данным Куллера [8]. Отметим, что полученные

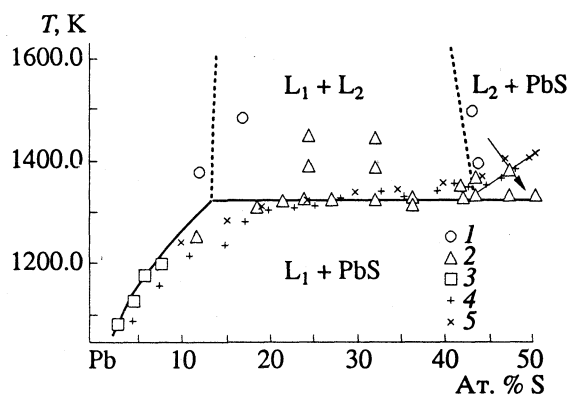


Рис. 3. Фрагмент диаграммы состояний системы Pb–S, включающий область несмешиваемости жидких растворов в системе Pb–S. Сплошной линией отмечена кривая моновариантного равновесия, ограничивающая область несмешиваемости жидких растворов (расчет на основе модели Хоха–Арпсхофена). Пунктирными линиями отмечены результаты Куллера [8]. Различными знаками отмечены экспериментальные данные, представленные в различных работах (1 – данные настоящего исследования, 2 – результаты [8], 3 – [17], 4 – [3], 5 – [11]).

нами значения протяженности области несмешивающихся растворов близки к данным, приведенным в монографии [1] при температуре монотектического равновесия.

На основе расчетно-экспериментальных данных о составах несмешивающихся жидких растворов, полученных для двух указанных температур, сделать однозначный вывод о ходе кривых растворимости не представляется возможным. В связи с этим для определения характера критической точки были проанализированы концентрационные зависимости избыточных термодинамических функций. Эти зависимости в рассматриваемом диапазоне составов целесообразно рассматривать, исключив фактор химического взаимодействия, связанный с образованием сульфида свинца. Поэтому рассмотрение и анализ концентрационной зависимости этих свойств проводились в пределах частной системы Pb–PbS, т.е. за стандартное состояние второго компонента был принят расплав сульфида свинца вместо жидкой серы.

Перерасчет значений избыточных термодинамических свойств при переходе от общей системы Pb–S к частной Pb–PbS производился по формулам

$$\Delta H'^E = \Delta H^E - x \Delta H_{PbS}^E / 0.5, \quad (16)$$

$$\Delta S'^E = \Delta S^E - x \Delta S_{PbS}^E / 0.5 + (\Delta S^{(id)} - \Delta S'^{(id)}), \quad (17)$$

$$\Delta G'^E = \Delta H'^E - T \Delta S'^E. \quad (18)$$

Результаты расчетов по формулам (16) – (18) представлены на рис. 4. Анализ полученных зависимостей показывает, что для двух рассматривае-

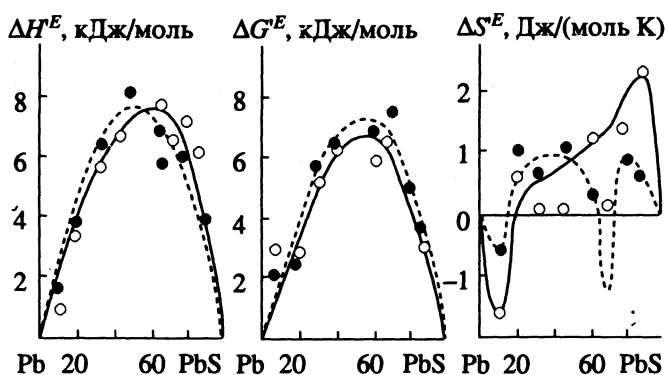


Рис. 4. Концентрационная зависимость избыточных термодинамических функций, оцененных нами на основе экспериментальных данных работ [12, 13], для жидких растворов частной системы Pb–PbS при 1473 и 1373 К.

мых температур избыточные термодинамические свойства качественно можно охарактеризовать следующими неравенствами:

$$\Delta G'^E > 0, \quad \Delta H'^E > 0, \quad \Delta S'^E \leq 0, \quad (19)$$

а концентрационная зависимость избыточной теплоты смешения ($\Delta H'^E$) отличается отсутствием точек перегиба. Это обстоятельство согласно критериальным условиям наличия верхней или нижней критической точки [18 - 20] однозначно свидетельствует о том, что в системе Pb–S в пределах частной системы Pb–PbS область несмешиваемости жидких растворов должна характеризоваться наличием верхней критической точки.

Расчет всей кривой моновариантного равновесия, ограничивающей область несмешиваемости жидких растворов, был проведен нами в приближении модели Хоха–Арпсхофена. При этом мы пренебрегли температурной зависимостью избыточных энтальпии и энтропии, что в соответствии

с данными для двух вышеуказанных температур не является слишком грубым допущением.

Для проведения расчета мы использовали экспериментальные данные по избыточной теплоте и энтропии смешения при температуре 1473 К. Оценка параметров модели Хоха–Арпсхофена производилась вышеописанным способом. При этом оказалось, что теплота смешения в рамках принятой модели описывается достаточно хорошо, по крайней мере не хуже, чем избыточная энергия Гиббса, которая обсуждалась выше. Однако этого нельзя сказать в отношении избыточной энтропии. Поэтому энтропийные параметры модели находили при помощи соотношения вида (6) через параметры для функций ΔG^E и ΔH^E . Результаты расчетов приведены на диаграмме состояния (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что область несмешиваемости ограничивается симметричной бинадалью, опирающейся своими концами на монотектическую горизонталь при температуре 1314 К. Для проверки наличия области несмешиваемости нами был проведен микроструктурный анализ образцов, закаленных из предполагаемой области несмешиваемости. Для этой цели была приготовлена смесь состава $Pb_{0.7}S_{0.3}$. Исходные компоненты помещали в вакуумированные запаянные кварцевые ампулы, нагревали в течение 10 ч до температуры 1373 К, при которой выдерживали не менее двух часов и закаливали в воде. Из полученных таким путем образцов приготавливали шлифы и анализировали характер структуры при увеличении $\times 200$ и $\times 500$. Результаты анализа показаны на рис. 5. Наблюдаемая картина не противоречит представлениям о расслаивании жидких растворов в этой системе. По крайней мере, она практически не отличается от приведенной в работе Куллера [8].

Однако следует заметить, что и характер структуры, наблюдавшейся Куллером [8], и

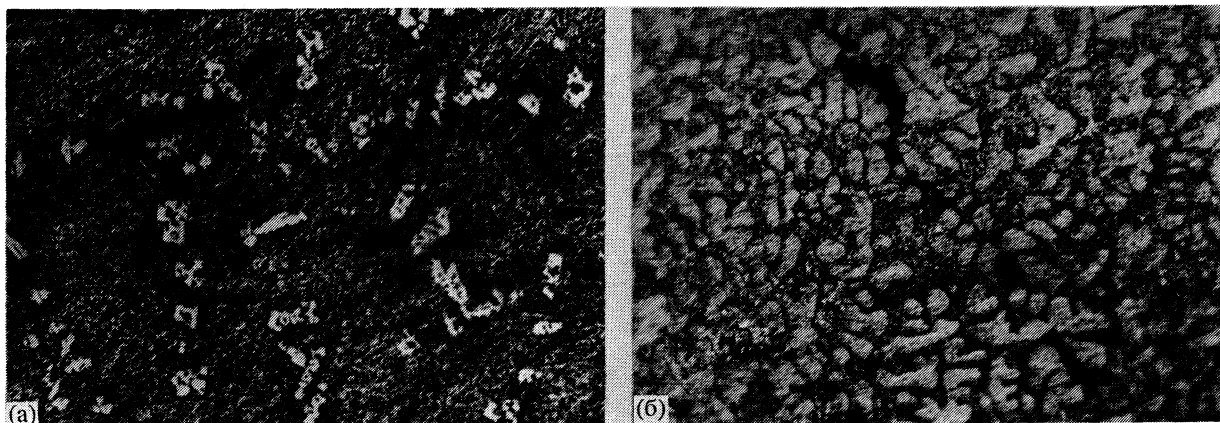


Рис. 5. Микроструктуры сплава $Pb_{0.7}S_{0.3}$, полученного методом закалки из области несмешиваемости жидких растворов в системе Pb–S при увеличении $\times 200$ (а) и $\times 500$ (б).

показанный на рис. 5 свидетельствуют о том, что классического разделения на два жидких слоя в данной системе не наблюдается. По всей видимости, образуется эмульсия, которая отличается относительной устойчивостью, аналогично тому, как это наблюдалось в системе Ag-Te [21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольский А.Н. Основы теории металлургических плавов. М.: Металлургиздат, 1943. 220 с.
2. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
3. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. 1487 с.
4. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1970. 472 с.
5. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов, М.: Металлургия, 1973. 760 с.
6. Шелимова Л.Е., Томашик В.И., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материале. М.: Наука, 1991. 368 с.
7. Зломанов А.В., Новоселова А.В. р-Т-х-диаграммы состояния систем металл-халькоген. М.: Наука, 1987. 208 с.
8. Kullerud G. // Amer. J. Sci. A. 1969. V. 267. P. 233.
9. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. 2-е изд. М.: Металлургия, 1988. 560 с.
10. Sharma R.S., Lin J.C., Chang Y.A. // Metallurgical Trans. B. 1987. V. 18. № 3. P. 237.
11. Miller F., Komarek K.I. // Trans. Met. Soc. AIME. 1966. V. 236. № 6. P. 832.
12. Koh J., Itagaki K. // Res. Inst. Min. Dress. Met. Tohoku Univ. 1983. V. 39. № 1. P. 38.
13. Itagaki K., Jasawa A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 88. P. 261.
14. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Медведев В.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1973 - 1983. Т. 1 - 4.
15. Hoch M., Arpshofen I. // Z. Metallkunde. 1984. B. 75. H. 1. S. 23.
16. Hoch M. // Calphad. 1987. V. 11. № 12. P. 219.
17. Blanks R.F., Willis G.M. Physical chemistry of process metallurgy. Pt. 2. N.Y.: Interscience Publ., 1961. P. 991 - 1028.
18. Пригожин И.Р., Дефэй Р. Химическая термодинамика: Пер. с англ. под ред. В.М. Михайлова. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
19. Смирнова Н.А., Морачевский А.Г. // Вестн. ЛГУ. 1966. № 16. С. 94.
20. Shukla K.P., Chialvo A.A., Haile J.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1966. V. 27. № 4. P. 664.
21. Глазов В.М., Ким С.Г., Нуров К.Б. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 8. С. 2049.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:[547.233.1+547.298.1]

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ АМИДОВ С АЦЕТОНИТРИЛОМ

© 1993 г. М. В. Куликов, А. М. Колкер, Ал. Г. Крестов

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 15.10.92 г.

На основе экспериментальных данных рассчитаны парциальные молярные теплоемкости и объемы компонентов бинарных смесей амидов (формамид, N-метилформамид, N,N-диметилформамид, гексаметилфосфортриамид) с ацетонитрилом во всей области составов в интервале 283.15 - 328.15 К. В рамках принятой концепции определены вклады в парциальные молярные теплоемкости и объемы от образования полости в растворителе и взаимодействия молекулы растворенного вещества с растворителем. Показано, что для растворов амидов в ацетонитриле изменения теплоемкости и объемов амидов связаны в большей степени с образованием полости в растворителе, и в меньшей – со взаимодействием между молекулами амида и ацетонитрила. Выявлены хорошие корреляционные зависимости между теплоемкостными и объемными характеристиками. Проведен анализ полученных зависимостей.

Среди полярных апротонных растворителей особое место занимают амиды и нитрилы, физико-химические свойства которых вызывают большой интерес как для теоретических исследований, так и для практики. Широкий температурный интервал их жидкого состояния, относительно высокие диэлектрические постоянные, а также хорошие донорные и акцепторные свойства, делают их прекрасными растворителями для большого числа соединений.

Молярные теплоемкости и объемы являются наиболее часто определяемыми свойствами бинарных смесей. Ранее [1] нами были определены теплоемкости и плотности бинарных смесей ацетонитрила (АН) с формамидом (ФА), N-метилформамидом (МФА), N,N-диметилформамидом (ДМФА) и гексаметилфосфортриамидом (ГМФА) во всей области составов в интервале 283.15 - 328.15 К. Из экспериментальных данных были рассчитаны избыточные (C_p^E , V^E), кажущиеся ($\Phi_{C_{p,1,2}}$, $\Phi_{V_{1,2}}$) и парциальные молярные ($\bar{C}_{p,1,2}$, $\bar{V}_{1,2}$) теплоемкости и объемы компонентов исследованных растворов. Обработкой зависимостей кажущихся молярных теплоемкостей и объемов в рамках теории Мак-Миллана-Майера [2] были получены величины парциальных молярных теплоемкостей и объемов амидов при бесконечном разбавлении в ацетонитриле ($\bar{C}_{p,2}^\infty$, $\bar{V}_2^\infty$) и парциальных молярных теплоемкостей и объемов ацетонитрила при бесконечном разбавлении в амидах ($\bar{C}_{p,1}^\infty$, $\bar{V}_1^\infty$). Они приведены в табл. 1.

Анализ парциальных молярных свойств компонентов растворов при бесконечном разбавлении дает существенную информацию о влиянии молекул растворенного вещества на структуру растворителя, не осложненную взаимодействием молекул растворенного вещества между собой.

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА

Сразу же следует отметить, что интерпретация величин $\bar{V}_2^\infty$ и $\bar{V}_1^\infty$ довольно сложна и требует некоторой определенной модели. Мы приняли концепцию, используемую авторами [3]. Она состоит в том, что при переходе молекулы из газовой фазы в раствор, во-первых, в растворителе образуется полость определенного размера для размещения в ней молекулы растворенного вещества; во-вторых, молекула растворенного вещества помещается в эту полость и взаимодействует с окружающими ее молекулами растворителя. Исходя из этого можно записать:

$$\bar{V}_2^\infty = \Delta_{\text{пол}} \bar{V} + \Delta_{\text{вз}} \bar{V} + \beta_T RT, \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{пол}} \bar{V}$ – изменение парциального молярного объема, связанного с образованием полости в растворителе; $\Delta_{\text{вз}} \bar{V}$ – изменение парциального молярного объема, связанного со взаимодействием растворенное вещество–растворитель; слагаемое $\beta_T RT$ учитывает переход молекул из газовой фазы в раствор.

В качественном отношении данная задача успешно разрешается при помощи теории масштабных частиц (SPT). В рамках SPT вклад в $\bar{V}_2^\infty$

Таблица 1. Парциальные молярные теплоемкости $\bar{C}_{p1,2}^{\circ}$ (Дж/(моль К)) и объемы $\bar{V}_{p1,2}^{\circ}$ (см³/моль) компонентов смесей амидов с ацетонитрилом при различных температурах

T, К	$\bar{V}_1^{\circ}$	$\bar{V}_2^{\circ}$	$\bar{C}_{p1}^{\circ}$	$\bar{C}_{p2}^{\circ}$	$\bar{V}_1^{\circ}$	$\bar{V}_2^{\circ}$	$\bar{C}_{p1}^{\circ}$	$\bar{C}_{p2}^{\circ}$
ФА					МФА			
283.15	51.70	36.21	83.06	97.66	51.84	53.07	91.29	123.13
298.15	52.84	36.84	84.73	99.66	52.83	54.67	91.69	125.88
313.15	53.84	37.13	86.09	102.24	53.99	56.27	92.32	128.61
328.15	55.28	37.53	88.26	105.25	55.14	57.73	93.03	130.99
ДМФА					ГМФА			
283.15	51.78	74.60	91.45	148.58	51.79	170.46	99.06	288.87
298.15	52.86	76.06	92.18	154.94	52.84	173.64	98.51	295.61
313.15	53.99	77.42	92.73	160.43	53.93	175.79	97.72	297.21
328.15	55.20	78.52	93.37	169.50	55.17	177.66	96.99	298.43

от образования полости в растворителе выражается следующим полиномом:

$$\Delta_{\text{пол}} \bar{V} = 0.3153\sigma_2^3 + A\sigma_2^2 + B\sigma_2 + C, \quad (2)$$

где

$$A = 3\beta_T RT(y + 2y^2) / (1 - y)^3 \sigma_1^2,$$

$$B = 3\beta_T RTy / (1 - y)^2 \sigma_1^2,$$

$$C = \beta_T RTy / (1 - y),$$

$$y = N_A \pi \sigma_1^3 / 6V_2^{\circ},$$

$\sigma_{1,2}$ – диаметры твердых сфер молекул растворителя и растворенного вещества соответственно (взяты из [4]). Хотя SPT моделирует реальную жидкость из твердых сфер, их диаметры довольно хорошо совпадают с диаметрами реальных молекул, найденными при помощи других методов.

Определив по уравнению (2) величины $\Delta_{\text{пол}} \bar{V}$ и подставив их в уравнение (1), можно найти

$$\Delta_{\text{вз}} \bar{V} = \bar{V}_2^{\circ} - \Delta_{\text{пол}} \bar{V} - \beta_T RT. \quad (3)$$

Полученные величины $\Delta_{\text{пол}} \bar{V}$ и $\Delta_{\text{вз}} \bar{V}$ для растворов ФА, МФА, ДМФА и ГМФА в АН приведены в табл. 2.

Разрушение структуры растворителя молекулами растворенного вещества и образование полости в нем приводят к положительным значениям $\Delta_{\text{пол}} \bar{V}$, что определяет положительный вклад в $\bar{V}_2^{\circ}$. Образование полости затрагивает все виды взаимодействий в растворителе, особенно в области, непосредственно примыкающей к ней. Для молекул растворителя в первом сольватном слое взаимодействие с молекулой растворенного вещества, находящейся в полости, конкурирует со взаимодействием их с другими молекулами растворителя. Все это является причиной сжатия полости и дает отрицательные значения $\Delta_{\text{вз}} \bar{V}$.

Можно отметить, что основной вклад в $\bar{V}_2^{\circ}$ для растворов амидов в АН дает величина $\Delta_{\text{пол}} \bar{V}$ (см. данные табл. 2). Изменение объема в системе в большей степени связано с образованием полости в ацетонитриле и в меньшей – со взаимодействием амида и АН.

В ряду ФА–МФА–ДМФА–ГМФА, т.е. с увеличением числа метильных групп в молекулах амидов, а также с увеличением температуры, значения $\bar{V}_2^{\circ}$ и $\Delta_{\text{пол}} \bar{V}$ возрастают, а величина $\Delta_{\text{вз}} \bar{V}$ уменьшается. Следует отметить, что величины $\bar{V}_2^{\circ}$ близки к значениям молярных объемов чистых амидов. Нами был определен вклад в величину $\bar{V}_2^{\circ}$ от CH_3 -группы для растворов амидов в АН. Для гомологического ряда формамида он составляет 19.65 ± 1.75 см³/моль. Объем $\bar{V}_1^{\circ}$ практически постоянен для всех изученных смесей, незначительно увеличивается с ростом температуры и близок к значению молярного объема ацетонитрила при соответствующей температуре.

ТЕПЛОЕМКОСТНЫЕ СВОЙСТВА

Интерпретация теплоемкостей растворов сложнее, чем объемных свойств. Дополнительная сложность обуславливается еще и тем, что экспериментально доступны теплоемкости при постоянном давлении, в то время как со структурными изменениями и межмолекулярными взаимодействиями связаны изохорные теплоемкости, данных о которых очень мало. Между тем, парциальная молярная теплоемкость растворенного вещества при бесконечном разбавлении $\bar{C}_{p2}^{\circ}$ содержит в себе все вклады, связанные с изменением теплоемкости при растворении вещества, в том числе и вклад, связанный с влиянием растворенной молекулы на структуру растворителя.

Таблица 2. Вклады в $\bar{V}_2^\circ$ ($\Delta_{\text{пол}}\bar{V}$, $\Delta_{\text{вз}}\bar{V}$, см³/моль) для растворов амидов в ацетонитриле при различных температурах

T, K	ФА		МФА		ДМФА		ГМФА	
	$\Delta_{\text{пол}}\bar{V}$	$-\Delta_{\text{вз}}\bar{V}$	$\Delta_{\text{пол}}\bar{V}$	$-\Delta_{\text{вз}}\bar{V}$	$\Delta_{\text{пол}}\bar{V}$	$-\Delta_{\text{вз}}\bar{V}$	$\Delta_{\text{пол}}\bar{V}$	$-\Delta_{\text{вз}}\bar{V}$
283.15	65.54	31.67	91.41	40.68	114.34	42.07	232.01	63.88
298.15	70.37	36.30	97.67	45.78	121.79	48.51	244.86	73.99
313.15	75.60	41.76	104.46	50.78	129.86	55.73	258.73	86.23
328.15	81.39	47.77	111.95	58.13	138.76	64.15	273.99	100.24

Для всех исследуемых смесей амидов с АН величины $\bar{C}_{p2}^\circ$ (см. табл. 1) близки к значениям молярных теплоемкостей чистых амидов (лишь для ГМФА наблюдается довольно большое различие). Относительно малые изменения теплоемкости при растворении ($\Delta_{\text{рс}}C_{p2}^\circ = \bar{C}_{p2}^\circ - C_{p2}^\circ$, где C_{p2}° – теплоемкость чистого вещества в жидком состоянии) амидов в АН обусловлены несколькими причинами. В частности, для смесей ДМФА с рядом неэлектролитов [5] малые значения $\Delta_{\text{рс}}C_{p2}^\circ$ связывают с тем, что, будучи неструктурированным растворителем, ДМФА нечувствителен к присутствию растворенного вещества. Также было показано [6], что в смесях ДМФА и ГМФА с АН сильные, высоконаправленные взаимодействия типа Н-связей отсутствуют, а в процессе ассоциации молекул определяющую роль играют диполь-дипольные взаимодействия.

В то же время, величины $\Delta_{\text{рс}}C_{p2}^\circ$ малы и для смесей АН с ФА и МФА, которые характеризуются значительной степенью ассоциации [7]. По-видимому, это связано со взаимной компенсацией энергетических затрат на разрушение собственных структур компонентов и образование в смеси ассоциатов различного состава. Значения $\Delta_{\text{рс}}C_{p2}^\circ$ возрастают в ряду ГМФА < ФА < МФА < ДМФА. Из сравнения этого ряда с рядом аналогичных величин для водных растворов тех же амидов (ФА < МФА < ДМФА < ГМФА [8]) видно, какую роль играют в водном растворе гидрофобные эффекты, так как величины $\Delta_{\text{рс}}C_{p2}^\circ$ отражают различия в сольватации молекул растворенного вещества в растворителе и при взаимодействии друг с другом [9]. Например, в водном растворе ГМФА значения $\Delta_{\text{рс}}C_{p2}^\circ$ велики и положительны (694.7 Дж/(моль К) при 298.15 К [8]), а для смесей ГМФА с АН данные величины малы и меняют знак на отрицательный (–26.11 Дж/(моль К) при 298.15 К). В целом же, если взять только гомологический ряд формамида (ФА–МФА–ДМФА), то для смесей членов этого ряда с АН сохраняются тенденции в изменении стандартных теплоемкостных величин, характерные для их водных растворов (рост

$\bar{C}_{p2}^\circ$ и $\Delta_{\text{рс}}C_{p2}^\circ$ с увеличением температуры и в ряду ФА–МФА–ДМФА; $\Delta_{\text{рс}}C_{p2}^\circ < 0$ для ФА и $\Delta_{\text{рс}}C_{p2}^\circ > 0$ для МФА и ДМФА).

Используя здесь ту же концепцию, что и при интерпретации объемных свойств, можно определить различные вклады в величину $\bar{C}_{p2}^\circ$:

$$\bar{C}_{p2}^\circ = \Delta_{\text{сольв}}C_{p2} + C_{p2}^{\text{газ}}, \quad (4)$$

где $\Delta_{\text{сольв}}C_{p2}$ – изменение теплоемкости при сольватации неэлектролита; $C_{p2}^{\text{газ}}$ – теплоемкость неэлектролита в газовом состоянии (рассчитывалась нами по методикам, приведенным в [10, 11]),

$$\Delta_{\text{сольв}}C_{p2} = \Delta_{\text{пол}}C_p + \Delta_{\text{вз}}C_p + R[2\alpha_p T + (d\alpha_p/dT)_p T^2 - 1]. \quad (5)$$

Изменение теплоемкости при образовании полости в растворителе в рамках теории SPT определяется из полинома:

$$\Delta_{\text{пол}}C_p = A\sigma_2^2 + B\sigma_2 + C, \quad (6)$$

где

$$A = [3J / ((1 - y^2)\sigma_1^2)] [Z(1 + 2y)(1 - y) - y\alpha_p(4y + 5)],$$

$$B = [3J / ((1 - y)\sigma_1)] [Z(1 - y) - 2y\alpha_p],$$

$$C = J[Z(1 - y) - y\alpha_p],$$

$$J = RT^2 y \alpha_p / (1 - y)^2,$$

$$Z = 2/T - \alpha_p + (1/\alpha_p)(d\alpha_p/dT)_p,$$

$$y = \pi N_A \sigma_1^3 / 6 V_1^\circ,$$

α_p – коэффициент термического расширения растворителя.

Зная $\Delta_{\text{пол}}C_p$, из уравнения (5) можно определить $\Delta_{\text{вз}}C_p$:

$$\Delta_{\text{вз}}C_p = \Delta_{\text{сольв}}C_p - \Delta_{\text{пол}}C_p - R[2\alpha_p T + (d\alpha_p/dT)_p T^2 - 1]. \quad (7)$$

Все полученные величины приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что для растворов амидов в ацетонитриле величины $\Delta_{\text{вз}}C_p < 0$. Они отрицательны также для растворов указанных амидов в ДМФА и метаноле и положительны для их водных растворов [5]. Это подтверждает сделанные ранее выводы [12] о том, что положительные значения $\Delta_{\text{вз}}C_p$ растворов амидов в воде связаны с образованием структурных ячеек из молекул воды вокруг гидрофобных молекул амидов (исключая формамид). Предполагается, что в водном растворе основной вклад в $\bar{C}_{p2}^\circ$ дает величина $\Delta_{\text{вз}}C_p$, обусловленная образованием гидратной оболочки вокруг гидрофобной молекулы [13]. Для растворов амидов в АН основной вклад в $\bar{C}_{p2}^\circ$ дает $\Delta_{\text{пол}}C_p$, т.е. изменения теплоемкости амида в ацетонитриле связаны в большей степени с образованием полости в растворителе и в меньшей – со взаимодействием между молекулами амида и АН. Вклад от $\Delta_{\text{пол}}C_p$ в $\bar{C}_{p2}^\circ$ возрастает в ряду $\text{ФА} < \text{МФА} < \text{ДМФА} < \text{ГМФА}$ и уменьшается с ростом температуры.

Для растворов амидов в АН в ряду $\text{ФА}-\text{МФА}-\text{ДМФА}$ вклад в $\bar{C}_{p2}^\circ$ от CH_3 -группы равен $25.5 \pm \pm 0.03$ Дж/(моль К) при 283.15 К. С ростом температуры эта величина немного возрастает и в интервале 283.15 - 328.15 К составляет $27.35^{+4.47}_{-1.88}$ Дж/(моль К). Для водных растворов данного ряда амидов вклад в $\bar{C}_{p2}^\circ$ от CH_3 -группы составляет ≈ 75 Дж/(моль К) [9].

КОРРЕЛЯЦИИ ОБЪЕМНЫХ И ТЕПЛОЕМКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Большое внимание исследователи уделяют нахождению каких-либо соотношений между термодинамическими свойствами. Проанализировав различные зависимости между молярными объемами и некоторыми функциями, полученными из теплоемкости, для водных растворов спиртов, Арнетт [14] отметил, что для растворов близких соединений имеют место некоторые простые зависимости типа линейных корреляций. При обработке полученных нами величин $\bar{C}_{p2}^\circ$ и $\bar{V}_2^\circ$ для растворов амидов в ацетонитриле по уравнению регрессии $\bar{C}_{p2}^\circ = a + b \bar{V}_2^\circ$ найдены значения a , b и R (коэффициент корреляции), которые приведены в табл. 4.

Из литературных данных [15 - 18] были определены коэффициенты уравнения $\bar{C}_{p2}^\circ = a + b \bar{V}_2^\circ$ для растворов ФА , МФА , ДМФА и ГМФА в воде при 298.15 К: $a = -118.51614$ Дж/(моль К); $b = 4.75220$ Дж/(см³ К), $R = 0.99847$. Видно, что для амидов при переходе от их растворов в АН к вод-

Таблица 3. Вклады в $\bar{C}_{p2}^\circ$ ($C_p^{\text{газ}}$, $\Delta_{\text{пол}}C_p$, $\Delta_{\text{вз}}C_p$, $\Delta_{\text{сольв}}C_p$, Дж/(моль К)) для растворов амидов в ацетонитриле при различных температурах

Т, К	$C_p^{\text{газ}}$	$\Delta_{\text{пол}}C_p$	$-\Delta_{\text{вз}}C_p$	$\Delta_{\text{сольв}}C_p$
ФА				
283.15	55.10	93.02	50.41	42.56
298.15	56.40	92.13	49.71	43.26
313.15	57.70	90.36	47.60	44.54
328.15	59.90	87.75	44.28	46.25
МФА				
283.15	69.22	120.51	66.55	53.91
298.15	72.00	118.96	65.92	53.88
313.15	74.76	116.30	64.23	53.85
328.15	77.49	112.52	61.80	53.50
ДМФА				
283.15	91.75	143.29	86.41	56.83
298.15	95.88	141.18	82.96	59.06
313.15	99.98	137.75	79.08	60.45
328.15	104.06	132.96	70.30	65.44
ГМФА				
283.15	232.89	246.24	190.21	55.98
298.15	242.65	241.40	189.26	52.96
313.15	252.41	234.34	191.32	44.80
328.15	262.17	224.84	191.37	36.26

Таблица 4. Коэффициенты уравнения $\bar{C}_{p2}^\circ = a + b \bar{V}_2^\circ$ и коэффициент корреляции R для смесей амидов с ацетонитрилом при различных температурах

Т, К	a , Дж/(моль К)	b , Дж/(см ³ К)	R
283.15	45.4438 ± 2.5439	1.4206 ± 0.0258	0.99967
298.15	47.7632 ± 0.6045	1.4237 ± 0.0602	0.99998
313.15	50.7706 ± 2.6067	1.4001 ± 0.0255	0.99967
328.15	52.7584 ± 1.7191	1.3767 ± 0.0156	0.99994

ным растворам, корреляция между величинами $\bar{C}_{p2}^\circ$ и $\bar{V}_2^\circ$ ухудшается. Проведя аналогичную обработку большого числа данных для растворов неэлектролитов в ДМФА и метаноле, авторы [19] отметили ухудшение корреляции между $\bar{C}_{p2}^\circ$ и $\bar{V}_2^\circ$ при переходе от ДМФА ($R = 0.999$) к метанолю ($R = 0.967$) и далее к воде. Данный факт они связали с тем, что в ДМФА и метаноле (по-видимому, и в ацетонитриле) свойства функции распределения g_{21} определяются в основном эффектами упаковки, а в воде – кооперативными эффектами по системе водородных связей воды, т.е. корреляция

Таблица 5. Коэффициенты уравнения $\Delta_{\text{пол}}C_p = a + b\bar{V}_2^\circ$ для растворов амидов в различных растворителях при 298.15 К

Растворитель	a , Дж/(моль К)	b , Дж/(см ³ К)
H ₂ O	51.963 ± 4.619	2.632 ± 0.068
ДМФА	49.680 ± 4.475	1.676 ± 0.065
АН	47.7632 ± 0.0605	1.4237 ± 0.0602
MeOH	27.190 ± 0.607	0.608 ± 0.028

будет тем лучше, чем менее развита сетка водородных связей в чистом растворителе.

Так как объем $\bar{V}_2^\circ$ связан с размером образующей в структуре растворителя полости, то можно предположить, что существует корреляция между $\bar{V}_2^\circ$ и $\Delta_{\text{пол}}C_p$. В табл. 5 приведены коэффициенты уравнения регрессии $\Delta_{\text{пол}}C_p = a + b\bar{V}_2^\circ$, полученные нами для растворов амидов в АН, а также в ДМФА, метаноле и воде, взятые нами из [5]. Из этих данных видно, что линия регрессии $\Delta_{\text{пол}}C_p = a + b\bar{V}_2^\circ$ для растворов амидов в АН (ацетонитрил – растворитель, ассоциированный по диполь-дипольному взаимодействию [20]) расположена между линиями регрессии для растворов амидов в ДМФА (практически неассоциированный растворитель [21]) и метаноле (растворитель, ассоциированный преимущественно по Н-связи [22]). Из сравнения наклонов указанных зависимостей следует, что расширение размеров полости в ДМФА и АН при попадании туда молекулы амида связано с меньшей степенью нарушения структуры растворителя, чем в воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Ал.Г. Межмолекулярное взаимодействие в бинарных неводных системах ацетонитрил-амид (ФА, МФА, ДМФА, ГМФА) по данным ЯМР-спектроскопических, теплоемкостных и объемных характеристик: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Институт химии неводных растворов АН СССР, 1990. 151 с.
2. Современные проблемы химии растворов / Г.А. Крестов, В.И. Виноградов, Ю.М. Кесслер и др. М.: Наука, 1986. С. 81 - 83.
3. French R.N., Criss C.M. // J. Sol. Chem. 1981. V. 10. № 10. P. 713.
4. Kim J.I. // Z. Phys. Chem. (BRD). 1978. В. 113. № 8. P. 129.
5. Piekarski H. // Can. J. Chem. 1987. V. 65. № 12. P. 2810.
6. Крестов Ал.Г., Никифоров М.Ю., Керокосян Г.А. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 358.
7. Крестов Ал.Г., Никифоров М.Ю., Керокосян Г.А. и др. // Там же. 1990. Т. 64. № 12. С. 3287.
8. Колкер А.М., Куликов М.В., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 6. С. 11.
9. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. С. 74 - 85.
10. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 592.
11. Зайцев П.М. // Тр. НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам. 1989. Т. 257. С. 121.
12. Кесслер Ю.М., Абакумова Н.А., Васенин Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 2. С. 2977.
13. Stilinge F.H. // J. Solut. Chem. 1973. V. 2. № 141. P. 158.
14. Современные проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1967. С. 195 - 341.
15. Visser C., Pel P., Somsen G. // J. Solut. Chem. 1977. V. 6. № 9. P. 571.
16. Visser C., Perron G., Desnoyers J.E. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 1. P. 74.
17. Castagnolo M., Inglese A., Petrello G., Sacco A. // Thermochimica Acta. 1981. V. 44. № 1. P. 67.
18. Chebib H., Jambon C., Merlin J.-C. et al. // J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biolog. 1984. Т. 81. № 2. P. 99.
19. Кесслер Ю.М., Столытин В.Ф., Зайцев А.Л. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 3. С. 619.
20. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. шк., 1976. С. 416.
21. Radnai T., Itoh S., Ohtaki H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. P. 3845.
22. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. С. 712.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ВЛИЯНИЕ КУЛОНОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 1993 г. Д. К. Белащенко

Московский институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 02.11.92 г.

Методом молекулярной динамики построена серия моделей жидкости с экспоненциальными парными потенциалами. Во второй серии моделей включены заряды частиц $\pm ze$ с величинами z от 0.1 до 2.0, все модели обладали плотными структурами. Исследованы постепенные изменения структуры и термодинамических свойств жидкости при переходе от состояния идеального газа к состоянию ионной модели оксида MeO. Рассчитаны энтропии моделей. Показано, что включение зарядов изменяет энтропию в меньшей степени, чем включение экспоненциального отталкивания частиц.

Компьютерное моделирование систем с короткодействующими парными потенциалами имеет большую историю. Значительно меньше работ посвящено моделированию ионных некристаллических (жидких и аморфных) систем. В последнее время растет интерес к системам, где наблюдается лишь частичный перенос заряда с одних атомов на другие, например, к растворам типа Li-Pb, Na-Pb, In-Te [1 - 4] и т.д. Заряды частиц могут быть дробными и сравнительно небольшими ($\sim 0.1e$, где e – элементарный заряд). Важно выяснить, в какой мере включение кулоновского взаимодействия влияет на структуру и свойства системы и как при этом проявляется его дальнедействующий характер.

Системы с переносом заряда интенсивно исследуются методами теории жидкостей в различных приближениях, например, в модели однокомпонентной классической плазмы с точечными ионами [5, 6], в модели заряженных жестких сфер [7 - 10] или жестких сфер с экранированным кулоновским потенциалом (потенциалом Юкавы) [11 - 13]. Моделирование таких систем методами молекулярной динамики (МД) и непрерывной статической релаксации (НСР) дает ценный материал для проверки теоретических построений.

При компьютерном моделировании ионных систем довольно часто используются простые парные потенциалы Борна–Майера:

$$u_{ij}(r) = z_i z_j e^2 / r + B_{ij} \exp(-r/R_{ij}). \quad (1)$$

Здесь r – расстояние между центрами ионов, z_i – заряд i -го иона в единицах e , B_{ij} и R_{ij} – параметры отталкивания ионных оболочек пары ij . Для теоретического анализа структурообразующей роли кулоновского взаимодействия в настоящей работе решено варьировать величину зарядов z_i , считая их произвольными переменными. В пределе $z_i \rightarrow 0$ кулоновское взаимодействие вообще отключается, и система развивается под

действием довольно простых парных потенциалов

$$u_{ij}(r) = B_{ij} \exp(-r/R_{ij}). \quad (2)$$

Такое состояние можно принять за исходное. Затем следует постепенно увеличивать заряды z_i , усиливая тем самым роль кулоновского взаимодействия и наблюдая за изменениями структуры и свойств.

Как показано в компьютерных исследованиях ионных моделей солей, кремнезема, силикатных систем и т.д. [14 - 16], параметры R_{ij} можно принять одинаковыми, равными 29 пм. Что касается параметров B_{ij} , то они, конечно, зависят от вида ионов i и j . Например для оксида CaO были определены значения $B_{11} = 0$, $B_{12} = 3283$ эВ и $B_{22} = 1500$ эВ [15], а для FeO значение $B_{12} = 1900$ эВ [16]. Переход от исходного состояния к некристаллической модели с параметрами z_i и B_{ij} , отвечающими оксиду типа FeO или CaO, можно осуществлять следующим способом:

1) выбираем исходное состояние в виде однокомпонентной системы с $z_i = 0$ и $B_{ij} = 0$; очевидно, при этом получается система не взаимодействующих частиц, т.е. идеальный газ;

2) строим серию однокомпонентных моделей с $z_i = 0$, $R_{ij} = 29$ пм, постепенно увеличивая параметр B и доводя его до значения 1500 эВ;

3) переходим к двухкомпонентной системе с равным числом частиц каждого сорта, с $z_i = 0$, $R_{ij} = 29$ пм и $B_{11} = B_{12} = B_{22} = 1500$ эВ (для чего необходимо лишь случайным образом задать признаки сорта частиц 1 или 2; поскольку все параметры взаимодействия не зависят от вида частиц, то структура, энергия и давление системы при этом не изменяются, а энтропия увеличится на $Nk \ln 2$, N – число частиц, k – постоянная Больцмана);

4) строим серию двухкомпонентных моделей с зарядами частиц $z_1 = -z_2$, причем z_1 постепенно

увеличиваем от нуля до 2. Окончательное состояние соответствует оксиду MeO с $z_1 = -z_2 = 2$ и с параметрами $B_{11} = B_{12} = B_{22} = 1500$ эВ;

5) постепенно изменяем B_{11} от 1500 эВ до нуля, а B_{12} – от 1500 эВ до желаемой величины. При этом мы переходим к модели реального оксида MeO. Например, для MgO требуется взять $B_{12} = 1441.2$ эВ, для SrO и BaO значение $B_{12} = 4744.1$ и 8885.1 эВ соответственно [17].

В процессе реализации всех указанных переходов можно рассчитать изменения термодинамических свойств и получить их абсолютные значения в каждом промежуточном (и конечном) состоянии.

В настоящей работе эта программа реализована путем построения двух серий моделей. В первой серии методом МД создано 11 однокомпонентных моделей с парными потенциалами вида (2):

$$u(r) = B \exp(-r/R) \quad (3)$$

с постоянным параметром $R = 29$ пм и различными B от 0 до 1500 эВ. Вторая серия представляет собой двухкомпонентные растворы состава АВ (А – № 1, В – № 2) с парными потенциалами (1), включающими кулоновское взаимодействие зарядов $z_1 = -z_2 = z$. Величины z изменялись от 0.1 до 2.0. В итоге можно было, исходя из модели идеального газа ($B = 0$ и $z = 0$), прийти к модели ионного соединения вида MeO с частицами Me^{2+} и O^{2-} .

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ С ПАРНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ (3)

Модели этой серии содержали по 216 частиц в основном кубе с периодическими граничными условиями. Длина ребра куба l равнялась 1.4279 нм. Модели были построены методом МД из случайного исходного состояния и имели температуру 2000 К. Параметр $R = 29$ пм, а коэффици-

ент B изменялся от 1.0 до 1500 эВ. Радиус обрыва потенциала (3) составлял во всех случаях 0.444 нм.

Ниже в качестве единицы длины выбрана величина $d_0 = (V/N)^{1/3}$, где V – объем системы. Соответственно введены относительные координаты в прямом пространстве $\rho = r/d_0$ и в обратном пространстве $\kappa = Kd_0$ (K – вектор рассеяния). В табл. 1 приведены основные характеристики построенных моделей: минимальное межатомное расстояние $\rho_{\min}$, координата ρ_1 первого пика парной корреляционной функции (ПКФ) $g(\rho)$ и высота этого пика g_1 , координата κ_1 первого пика структурного фактора $a(\kappa)$ и высота этого пика a_1 , давление p и величина pV , а также полная энергия системы E и энергия отталкивания частиц U . Кроме того, в табл. 1 показаны отношения $\alpha = U/\lambda$, где $\lambda = B/1500$ эВ. Парные корреляционные функции для некоторых значений B показаны на рис. 1.

Увеличение параметра B приводит к усилению отталкивания частиц, что эквивалентно росту плотности. При этом увеличиваются $\rho_{\min}$, ρ_1 , g_1 , a_1 , p , pV и U , отношение же α убывает. Предельное значение α_0 при $\lambda \rightarrow 0$ можно рассчитать по уравнению:

$$U = 2\pi N m (N/V) \int_0^{\infty} g(r) u(r) r^2 dr. \quad (4)$$

При $B \rightarrow 0$ система стремится к состоянию идеального газа, где $g(r) = 1$. Тогда из (3) и (4) следует $\alpha_0 = 7367.25$.

При радиусе обрыва потенциала $r_0 = 0.444$ нм (или $\rho_0 = 1.8657$) поправка на обрыв равна

$$\delta U = 2\pi N (N/V) \int_{r_0}^{\infty} g(r) u(r) r^2 dr. \quad (5)$$

Таблица 1. Характеристики моделей жидкости с парным потенциалом (3) при 2000 К ($N = 216$, $l = 1.4279$ нм, тепловая энергия 24.96 кДж/г-ион)

B , эВ	$\rho_{\text{мин}}$	ρ_1	g_1	s	κ_1	a_1	U	α	pV/N	p , ГПа
							кДж/г-ион			
1	0.147	—	1.18	1.17	42.0	1.02	1.464	2197	18.8	2.32
5	0.273	0.748	1.22	1.17	42.5	1.02	3.949	1185	24.1	2.96
20	0.315	0.840	1.16	1.10	40.5	1.11	8.179	613.3	35.0	4.41
50	0.483	0.857	1.27	1.07	34.5	1.12	12.81	384.2	51.2	6.24
100	0.513	1.013	1.30	1.06	33.5	1.24	18.84	282.7	67.7	8.34
200	0.609	0.937	1.44	1.02	32.2	1.33	29.53	221.5	107	13.1
400	0.664	1.008	1.69	1.06	31.8	1.62	45.65	171.2	165	20.4
600	0.710	1.038	1.86	1.02	31.2	1.76	61.38	153.4	222	27.4
800	0.748	1.021	1.93	0.92	30.8	1.86	75.44	141.4	272	33.6
1100	0.790	1.021	2.19	0.91	31.0	1.97	97.11	132.4	353	43.5
1500	0.798	1.050	2.47	1.00	30.9	2.20	121.9	121.9	446	54.9

Примечание. Радиус обрыва потенциала $r_0 = 0.444$ нм. Введена поправка на обрыв к энергии 1.47×10^{-4} В.

Полагая $g(r) \cong 1.0$ (как видно из рис. 1, данное приближение вполне приемлемо), находим поправку $\delta U = 1.47 \times 10^{-4}$ В. Эта поправка учтена в значениях U и α в табл. 1, во всех случаях она очень мала по сравнению с энергией U .

СТРУКТУРНЫЕ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДЕЛЕЙ С ПОТЕНЦИАЛОМ (3)

Как видно из рис. 1, ПКФ построенных моделей имеют обычный вид, характерный для простых жидкостей. С ростом параметра B высота пиков ПКФ монотонно возрастает. Так же ведет себя глубина минимумов ПКФ. Типичные значения высот пиков ПКФ и структурных факторов вблизи тройной точки составляют для простых жидкостей (аргона, жидких металлов) $\sim 2.0 - 2.5$. Такие высоты пиков получаются при $B \geq 1100$ эВ (табл. 1). Системы с меньшими B при $T = 2000$ К ведут себя как жидкости с пониженной плотностью. С уменьшением B первый пик ПКФ заметно смещается влево (рис. 1). При $B \leq 200$ эВ осцилляции ПКФ затухают почти полностью уже при $\rho \cong 2$. Координационное число (к. ч.), вычисленное до первого минимума ПКФ, составило 14.6 при $B = 1100$ эВ и 12.1 при $B = 1500$ эВ.

В табл. 1 даны для каждой модели две топологические характеристики, введенные ранее [18]. Первая из них – это относительная координата первого пика ПКФ ρ_1 . Для плотных неупорядоченных (жидких и аморфных) структур $\rho_1 = 1.08 \pm 0.02$ (“первое топологическое правило”). Из табл. 1 видно, что во всех моделях $\rho_1 < 1.08$, и только при $B = 1500$ эВ модель приближается к классу плотных структур. Остальные структуры являются рыхлыми, хотя и в различной степени. Вторая топологическая характеристика связана с шириной первого пика ПКФ:

$$y = \rho_{\min}^{-1} - 0.9369, \quad (6)$$

где 0.9369 – минимальное возможное значение $\rho_{\min}^{-1}$, которое достигается в плотной неупорядоченной системе жестких сфер [18]. Для систем с достаточно высокими плотностями справедливо выражение [18]:

$$g_{1p} = 1 + 0.6y^{-0.77} + 0.0001y^{-3}. \quad (7)$$

Оно хорошо выполняется при $g_1 > 2.0$. В случае сильно расширенных (например, перегретых) жидкостей, когда высоты пиков малы (меньше 2.0), соотношение (7) менее точно. Используя молекулярно-динамические данные для однокомпонентной классической плазмы [19], жидкостей с потенциалом вида r^{-n} [20] и потенциалом Лен-

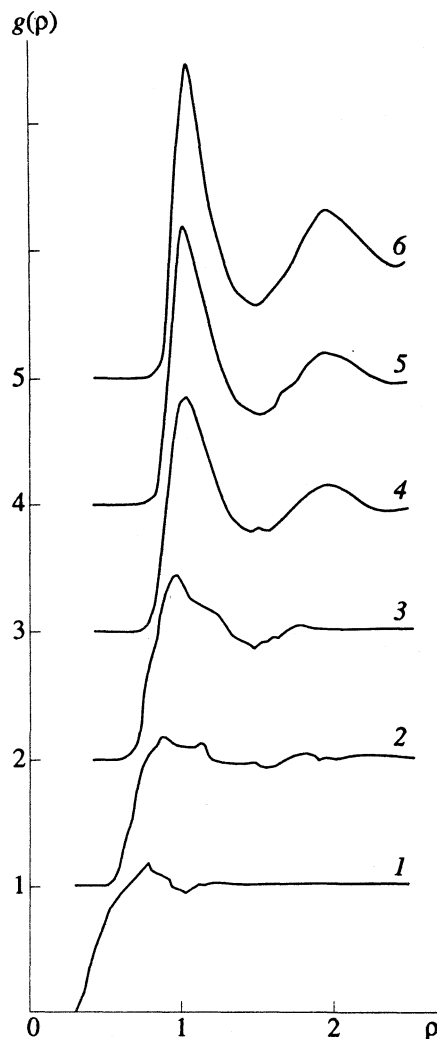


Рис. 1. Парные корреляционные функции моделей с парными потенциалами (3) при различных значениях параметра B : 1 – 5, 2 – 50, 3 – 200, 4 – 600, 5 – 1100, 6 – 1500.

нард-Джонса [21], можно получить эмпирическую зависимость, пригодную при $g_1 < 2.0$:

$$g_{1p} = 1 + 0.225y^{-1.73}. \quad (8)$$

Например, для реальных Rb при 904 К и ^4He при 4.2 К получаются следующие величины $\rho_{\min}$, ρ_1 и $s = g_1/g_{1p}$:

Величина	$\rho_{\min}$	ρ_1	g_1	g_{1p}	s
^4He	0.610	0.954	1.41	1.41	1.00
Rb	0.688	0.962	1.76	1.71	1.03

Для плотных неупорядоченных структур $s = g_1/g_{1p} \cong 1.0$, а для рыхлых $s > 1$ (“второе топологическое правило”). В табл. 1 приведены значения s построенных моделей, рассчитанные с учетом (8) при $B \leq 800$ эВ и с учетом (7) при $B \geq 1100$ эВ. В целом величины s близки к 1.0 при $B \geq 600$ эВ и несколько возрастают при меньших B , что коррелирует с убыванием ρ_1 .

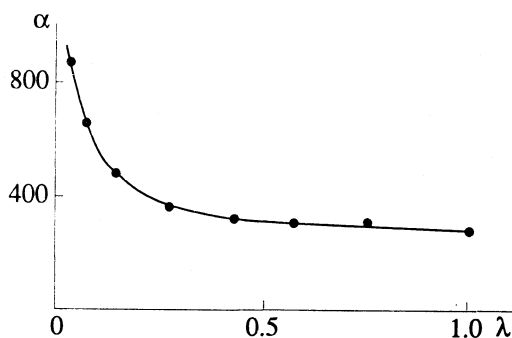


Рис. 2. Зависимость $\alpha = U/\lambda$ от величины λ для моделей с парными потенциалами (3).

Итак, структура моделей с потенциалами (3) оказывается рыхлой при плотности $N/V = 74.19$ ат/нм³ и $B \leq 400$ эВ, а при $B \geq 1100$ эВ она близка к плотной.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СИСТЕМ С ПОТЕНЦИАЛАМИ (3)

Как показано в [22], в случае парного потенциала (3) с постоянным параметром R для энергии Гельмгольца A жидкости справедливо выражение:

$$(\partial A / \partial \lambda)_{V,T} = \langle U \rangle / \lambda, \quad (9)$$

где $\lambda = B/B_0$, B_0 – любое положительное число, а $\langle U \rangle$ – среднее по Гиббсу (т.е. термодинамическое) значение потенциальной энергии U . Если зависимость $\langle U \rangle$ от λ найдена, то можно рассчитать изменение энергии Гельмгольца

$$\delta A_\lambda = A(\lambda_2) - A(\lambda_1) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (\langle U \rangle / \lambda) d\lambda. \quad (10)$$

Таблица 2. Термодинамические функции систем с потенциалом (3) при 2000 К

$B, \text{эВ}$	δA_λ	δE_λ	$-T\delta S_\lambda$	$-\frac{\delta S_\lambda}{Nk}$	η	$-\frac{\delta S_{cs}}{Nk}$
	кДж/Г-ион					
0	0	0	0	0	0	0
1	1.622	1.464	0.158	0.010	–	–
5	6.155	3.949	2.207	0.133	–	–
20	14.69	8.179	6.517	0.392	–	–
50	23.79	12.81	10.99	0.661	–	–
100	34.77	18.84	15.93	0.958	–	–
200	51.46	29.53	21.93	1.32	–	–
400	76.61	45.65	30.95	1.86	0.328	2.19
600	98.18	61.38	36.79	2.21	0.353	2.48
800	117.9	75.44	42.48	2.55	0.369	2.68
1100	145.2	97.11	48.06	2.89	0.384	2.88
1500	178.8	121.9	56.91	3.43	0.418	3.39

Выше мы положили $\lambda = B/1500$ эВ. Значения $\alpha = \langle U \rangle / \lambda \equiv U/\lambda$ даны в табл. 1, а график зависимости α от λ показан на рис. 2. С уменьшением λ он идет все более круто. Как показано выше, $\alpha \rightarrow 7367.25$ при $\lambda \rightarrow 0$.

Для вычисления интеграла (10) удобно применить следующие аппроксимации:

при $0 \leq B \leq 50$ эВ

$$\alpha = 5997.74 (1 + 314.08\lambda - 4057.50\lambda^2)^{-1},$$

при $50 \leq B \leq 400$ эВ

$$\alpha = 1203.06 (1 + 13.9268\lambda - 22.210\lambda^2)^{-1}, \quad (11)$$

при $400 \leq B \leq 1500$ эВ

$$\alpha = 507.08 (1 + 1.38519\lambda - 0.532676\lambda^2)^{-1}.$$

Аппроксимации (11) можно подставить в (10). В итоге получаются величины δA_λ , приведенные в табл. 2. Началом отсчета для энергии Гельмгольца является система с $B = 0$, т.е. идеальный газ, для которого функция A равна

$$A_{иг} = -kT \ln \left[\frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \right]. \quad (12)$$

Здесь m – масса частицы, h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана. Далее можно применить соотношение $A = E - TS$ и рассчитать $T\delta S_\lambda = \delta E_\lambda - \delta A_\lambda$, где δE_λ и δS_λ – изменения энергии и энтропии при переходе из состояния идеального газа ($\lambda = 0$) к текущему значению λ . Значения δE_λ можно определить по данным табл. 1. В итоге мы получаем изменения энтропии δS_λ при переходе от состояния идеального газа к данному состоянию при постоянных V и T (см. табл. 2). Как и следовало ожидать, величины δS_λ отрицательны и с ростом параметра B становятся больше по абсолютной величине. Произведения $T\delta S_\lambda$ отнюдь не малы по сравнению с δE_λ .

Значения $\delta S_\lambda / Nk$ можно сравнить с рассчитанными в модели жестких сфер. Согласно [23],

$$\delta S_{cs} / Nk = 3 - 2(1 - \eta)^{-1} - (1 - \eta)^{-2}, \quad (13)$$

где η – эффективный коэффициент упаковки. Его найдем по высоте первого пика структурного фактора, используя номограмму работы [24], пригодную при $\eta > 0.3$. По значениям a_1 из табл. 1 находим коэффициенты упаковки и по ним рассчитываем $\delta S_{cs} / Nk$ (см. табл. 2).

При $B < 400$ эВ высоты первых пиков a_1 слишком малы, чтобы применять модель жестких сфер. В случае же $B \geq 400$ эВ величины δS_λ и δS_{cs} довольно близки, а при $B \geq 1100$ эВ согласие между ними очень хорошее. Следовательно, в случае парного потенциала (3) выражение Карнахана–Старлинга (13) дает разумные результаты при коэффициентах упаковки $\eta \geq 0.37$, близких к значениям η для реальных жидких металлов вблизи от тройной точки ($\eta \approx 0.45$).

Таблица 3. Характеристики моделей жидкостей $A^{z+}B^{z-}$ ($N = 216$, $l = 1.4279$ нм, $T = 2000$ К, тепловая энергия равна 24.96 кДж/г-ион)

z	γ	P , ГПа	U	$-E_{\text{кул}}$	$-E_{\text{кул}}/N$	E	$\rho_{\text{мин}}$			ρ_1			g_1			$\bar{\rho}_1$	s	к. ч. (12)
							11	12	22	11	12	22	11	12	22			
0.1	0.0025	45.2	124.0	3.101	1240.4	145.9	0.777	0.861	0.861	1.050	1.038	1.084	2.33	2.74	2.49	1.053	1.05	7.10
0.2	0.01	44.8	124.1	13.90	1390.4	135.1	0.819	0.798	0.828	1.050	1.046	1.046	2.19	2.93	2.10	1.047	0.94	—
0.3	0.0225	43.9	123.6	33.54	1490.6	115.0	0.874	0.861	0.819	1.072	1.013	1.109	2.00	3.52	1.79	1.052	—	7.18
0.4	0.04	43.4	125.5	65.49	1637.3	85.0	0.861	0.832	0.903	1.097	1.034	1.114	2.05	3.37	1.71	1.070	1.07	7.27
0.5	0.0625	41.8	127.4	107.3	1716.2	45.0	0.903	0.782	0.903	1.172	1.017	1.134	1.80	3.25	1.84	1.085	—	7.50
0.7	0.1225	38.0	130.7	222.5	1816.1	-66.7	0.861	0.782	0.945	1.134	0.975	1.189	1.62	3.90	1.82	1.069	—	8.26
1.0	0.25	31.2	146.2	484.0	1936.1	-312.9	0.987	0.786	0.987	1.256	0.962	1.202	2.03	3.67	1.89	1.095	—	6.95
1.4	0.49	17.9	176.6	996.6	2033.9	-794.9	0.987	0.777	1.042	1.311	0.920	1.303	2.77	4.08	2.54	1.113	1.04	5.79
2.0	1.0	-3.07	298.5	2209.4	2209.4	-1886.0	0.987	0.693	1.029	1.315	0.811	1.315	2.42	4.18	2.50	1.063	1.04	4.33

Примечание. Энергии U , $E_{\text{кул}}$ и E выражены в кДж/г-ион.

ПЕРЕХОД К ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ С ПАРНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ (2)

Перейдем от однокомпонентной системы с парными потенциалами (3) к двухкомпонентной, в которой по-прежнему $N = 216$, а числа частиц компонентов равны. Если все парные потенциалы (2) одинаковы, то энергия двухкомпонентной системы останется равной энергии однокомпонентной системы, а энтропия увеличится на

$$\delta S_{12} = -Nk(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (14)$$

где мольные доли $x_1 = x_2 = 0.5$; отсюда $\delta S_{12}/Nk = \ln 2 = 0.6932$.

ПЕРЕХОД К ИОННОЙ СИСТЕМЕ

Сообщим частицам первого и второго компонентов заряды $z_1 = -z_2 = z$ ($0 \leq z \leq 2$). При этом система становится ионной, а парные потенциалы принимают форму Борна-Майера (1). При $z = 1$ получится модель системы типа NaCl, а при $z = 2$ — модель MeO. Если обозначить окончательные заряды (+2 и -2) через z_{10} и z_{20} и ввести обозначение $\gamma = z^2/z_{10}^2$, то парные потенциалы запишутся в виде

$$u_{ij}(r) = \gamma z_{i0} z_{j0} e^2/r + B_{ij} \exp(-r/R_{ij}), \quad (15)$$

причем $0 \leq \gamma \leq 1$. С парными потенциалами (15) была построена серия моделей при $N = 216$, $N_1 = N_2 = 108$, $l = 1.4279$ нм, $T = 2000$ К, $R_{11} = R_{12} = R_{22} = 29$ пм, $B_{11} = B_{12} = B_{22} = 1500$ эВ. Модели отличались только величинами z (от 0.1 до 2.0). Учет кулоновского взаимодействия проводился методом Эвальда-Ансена [25]. Характеристики построенных моделей приведены в табл. 3. Через $E_{\text{кул}}$ обозначена кулоновская энергия, U — энергия отталкивания ионных оболочек, а $\rho_{\text{мин}}(ij)$, $\rho_1(ij)$ и $g_1(ij)$ — величины, аналогичные введенным выше, но для различных пар ионов (11, 12 и 22).

На рис. 3 показаны некоторые структурные данные. С ростом заряда z координата первого пика ПКФ пар 12 убывает, а для пар 11 и 22 межчастичные расстояния возрастают. Высоты первых пиков ПКФ 12 растут с увеличением z . В случае пар 11 и 22 эта зависимость усложняется; вначале (до $z \approx 0.7$) высоты $g_1(11)$ и $g_1(22)$ убывают, а далее начинают увеличиваться и при $z \approx 1.4$ проходят через пологий максимум. Такое поведение объясняется, видимо, наложением нескольких эффектов. Уменьшение расстояния 12 дает

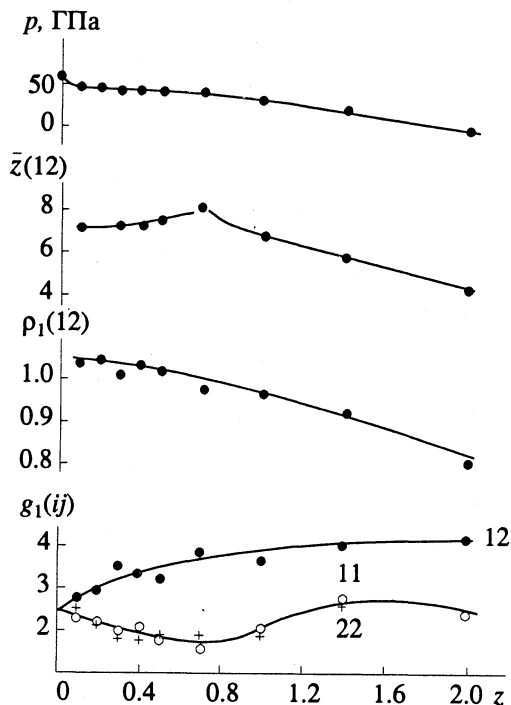


Рис. 3. Некоторые характеристики моделей жидкости с парными потенциалами (15) при 2000 К. Справа у кривых указаны пары ионов $\bar{z}(12)$ — среднее к. ч. для пар 12.

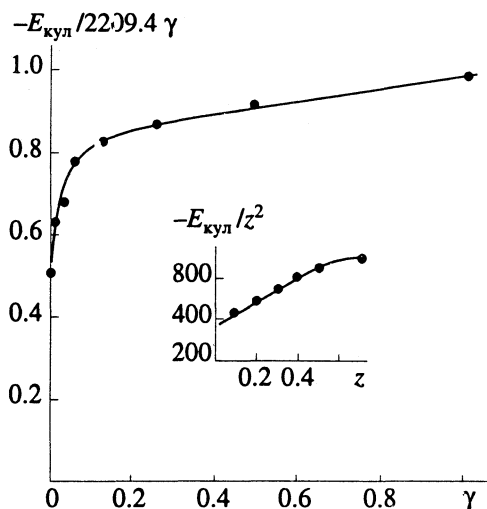


Рис. 4. Поведение кулоновской энергии моделей с парными потенциалами (15); $\gamma = z^2/4$.

возможность раздвижки пар 11 и 22; при этом высоты пиков ПКФ 11 и 22 убывают, а среднее координационное число (к. ч.) 12 немного возрастает. При $z \approx 0.7$ к. ч. 12 проходит через максимум и далее начинает быстро убывать, достигая 4.3 при $z = 2$. Таким образом, расположение ближайших соседей вокруг каждого иона становится близким к тетраэдрическому. Эта перестройка структуры происходит в области $z > 1$, так как при $z = 1$ к. ч. 12 все еще довольно велико (~ 7.0 , см. рис. 3). Данные для модели с $z = 2.0$ хорошо согласуются с полученными в [16] для жидкого оксида FeO, хотя там $B_{11} = 0$, $B_{12} = 1900$ и $B_{22} = 1500$ эВ.

Из рис. 3 видно, что при $z \approx 0.7$ проходят через минимум высоты пиков ПКФ 11 и 22 и максимально к. ч. 12. Видимо, дело в том, что вблизи $z = 0.7$ сравниваются по абсолютной величине ку-

лоновская энергия $E_{\text{кул}}$ и энергия отталкивания ионных оболочек U (см. табл. 3). При $z < 0.7$ кулоновский вклад быстро убывает (см. рис. 4) и перестает влиять на структуру. Наоборот, при $z \geq 1.0$ кулоновская энергия преобладает. Следовательно, условие $|E_{\text{кул}}| \approx U$ определяет приближительную границу, за которой кулоновское взаимодействие определяет основные особенности структуры жидкости.

Для двухкомпонентных систем можно ввести средневзвешенные характеристики $\bar{\rho}_1$ и s . Они вычисляются следующим образом [15 - 17]:

$$\begin{aligned}\bar{\rho}_1 &= \sum x_i x_j \rho_1(ij), \\ y_{ij} &= \rho_{\text{мин}}^{-1}(ij) - \rho_1^{-1}(ij), \\ y &= \sum x_i x_j y_{ij}, \\ \bar{g}_1 &= [\sum x_i x_j g_1^{-1}(ij)]^{-1},\end{aligned}\quad (16)$$

где $i, j = 1, 2$. Далее для плотных неупорядоченных систем имеем

$$g_{1p} = 1 + 0.5725 \bar{y}^{-0.81525} + 0.000366 \bar{y}^{-3}. \quad (17)$$

Формула для g_{1p} хорошо работает, если все парциальные высоты $g_1(ij) \geq 2.0$. Значения $s = \bar{g}_1/g_{1p}$, рассчитанные по (16), (17), приведены в табл. 3. При $z \geq 1.4$, когда все $g_1(ij) > 2.0$, получаются значения s , близкие к 1.0, что характерно для плотных систем. Средневзвешенные координаты $\bar{\rho}_1$ при всех значениях z равны 1.070 ± 0.022 ; это также характерно для плотных структур. Тот факт, что ионные модели некристаллических MgO ($B_{12} = 1441.2$ эВ), FeO ($B_{12} = 1900$ эВ) и других оксидов вида MeO имеют плотную структуру, был уже установлен ранее [17].

Таблица 4. Термодинамические функции моделей $A^{z+}B^{z-}$ при 2000 К

z	γ	$-\delta E_\gamma$	$-\delta A_\gamma$	$T\delta S_\gamma$	δS_γ	$\frac{\delta S_\gamma}{Nk}$	$-\frac{\delta S_{\text{конф}}}{Nk}$
0	0	0	0	0	0	0	3.43
0.1	0.0025	0.9	3.01	2.11	1.05	0.13	3.30
0.2	0.01	11.7	12.89	1.19	0.60	0.07	3.36
0.3	0.0225	31.8	30.94	-0.86	-0.43	-0.05	3.48
0.4	0.04	61.8	58.44	-3.35	-1.68	-0.20	3.63
0.5	0.0625	101.8	96.41	-5.39	-2.69	-0.32	3.75
0.7	0.1225	213.5	202.5	-11.0	-5.50	-0.66	4.09
1.0	0.25	459.7	443.1	-16.6	-8.32	-1.00	4.43
1.4	0.49	941.5	919.7	-21.8	-10.9	-1.31	4.74
2.0	1.00	2032.8	2003.6	-29.2	-14.6	-1.76	5.19

Примечание. δA_γ , δE_γ и $T\delta S_\gamma$ выражены в кДж/г-ион, а энтропия – в Дж/(г-ион К).

Для системы с парными потенциалами (15) можно применить уравнение (10) с заменой λ на γ и соответственно $\langle U \rangle$ на $E_{\text{кул}}$ (см. [22]):

$$\delta A_{\gamma} = \int_0^{\gamma} (E_{\text{кул}}/\gamma) d\gamma. \quad (18)$$

Как видно из табл. 3 и рис. 4, отношение $E_{\text{кул}}/\gamma$ меняется довольно медленно при $\gamma \geq 0.25$ (т.е. $z \geq 1$) и быстро убывает по абсолютной величине при $\gamma \rightarrow 0$. Предел отношения следует оценить экстраполяцией. Согласно теории Дебая–Хюккеля, при малых z получается $E_{\text{кул}} \sim z^3$. Более реальные модели жидкости, например, модель эквивалентной сферы, приводят к зависимостям либо $E_{\text{кул}} \sim z^3$ [8, 9] (любое число сортов заряженных жестких сфер одного диаметра), либо $E_{\text{кул}} \sim z^2$ [10] (однокомпонентная система жестких заряженных сфер в нейтрализующем однородном фоне). Наши данные при $z \leq 0.4$ хорошо спрямляются в координатах $E_{\text{кул}}/\gamma - z$ (см. рис. 4) и аппроксимируются формулой

$$E_{\text{кул}}, \text{ кДж/г-ион} = -(279.2 + 322.7z)z^2 \quad (19)$$

с коэффициентом корреляции 0.9972. Отсюда при $z \rightarrow 0$ находим предел $E_{\text{кул}}/\gamma \rightarrow -1116.8$ кДж/г-ион.

Теперь можно рассчитать интегралы (18) и найти изменения энергии Гельмгольца δA_{γ} при переходе (при постоянных B_{ij} , V и $T = 2000$ К) от системы незаряженных частиц с потенциалом (3) к ионной системе с потенциалами (15). Метод расчета аналогичен описанному выше. Соответствующие данные для δA_{γ} , $\delta E_{\gamma} = E(\gamma) - E(\gamma = 0)$ и $T\delta S_{\gamma} = \delta E_{\gamma} - \delta A_{\gamma}$ приведены в табл. 4. С ростом зарядов ионов возрастает степень упорядоченности структуры и убывает энтропия жидкости. Небольшое возрастание энтропии в интервале $0 \leq z \leq 0.2$ обусловлено, видимо, неточностями компьютерного расчета.

Чтобы рассчитать значение конфигурационной энтропии $\delta S_{\text{конф}} = S - S_{\text{иг}}$ ($S_{\text{иг}}$ – энтропия идеального газа при тех же параметрах состояния), требуется сложить δS_{λ} системы с $B = 1500$ эВ из табл. 2 и величины δS_{γ} из табл. 4. Вклад $Nk \ln 2$ (связанный с переходом к двухкомпонентной системе) добавляется к $S_{\text{иг}}$, но не влияет на $\delta S_{\text{конф}}$. В итоге получаются величины $\delta S_{\text{конф}}/Nk$, приведенные в табл. 4. Мы видим, что переход от нейтральной системы с $B_{ij} = 1500$ эВ и $R_{ij} = 29$ пм к ионной системе с $z = 1$ (типа NaCl) приводит к уменьшению энтропии на $1.00 Nk$, а переход к системе с $z = 2$ – к уменьшению энтропии еще на $0.76 Nk$. Включение кулоновского взаимодействия (15) изменяет энтропию в меньшей степени (на $1.76 Nk$), чем включение потенциала (3) (на $3.43 Nk$ по отношению к состоянию идеального газа).

Итак, примененный выше метод расчета позволяет вычислить значения $\delta S_{\text{конф}}$ и, зная $S_{\text{иг}}$, найти абсолютное значение энтропии ионного соединения. Внутриатомные степени свободы выше не

учитывались. Если же играют роль дополнительные факторы, например, механические моменты атомов и т.п., то их вклады следует добавить к расчетной энтропии. В [26] для реального оксида FeO при 2000 К найдено $\delta S_{\text{конф}}/Nk = -3.54$. Интерполяция данных [26] дает для $B_{12} = 1500$ эВ величину $\delta S_{\text{конф}}/Nk = -3.32$. В настоящей же работе получено -5.19 . Разность этих величин ($1.87 Nk$), видимо, содержит в себе дополнительную энтропию газа ионов Fe^{2+} и O^{2-} , связанную с внутренними степенями свободы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alblas B.P., van der Lugt W., Dijkstra J., van Dijk C. // J. Phys. 1984. V. F14. P. 1995.
2. Takeda S., Tamaki S. // Ibid. 1986. V. F16. P. 285.
3. Tamaki S. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1988. B. 156. S. 537.
4. Martin W., Freyland W., Lamparter P., Steeb S. // Phys. Chem. Liq. 1980. V. 10. P. 61.
5. Ono S., Yokoyama I. // J. Phys. 1984. V. F14. P. 2909.
6. Derouiche A., Bretonnet J.L. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 157. P. 61.
7. Joarder R.N., Bari A. // Physica. 1986. V. 142B. P. 161.
8. Waisman E., Lebowitz J.L. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 8. P. 4307.
9. Waisman E., Lebowitz J.L. // Ibid. 1972. V. 56. № 6. P. 3093.
10. Palmer P.G., Weeks J.D. // Ibid. 1973. V. 58. № 10. P. 4171.
11. Hoshino K., Young W.H. // J. Phys. 1986. V. F16. P. L73.
12. Aniya M., Ginoza M. // J. Phys. Soc. Japan. 1987. V. 56. № 6. P. 2046.
13. Gonzalez D.J., Silbert M. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1988. B. 156. S. 657.
14. Woodcock L.V., Angell C.A., Cheeseman P. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 4. P. 1565.
15. Белащенко Д.К., Гриценко А.Б., Островский О.И. // Металлы. 1991. № 3. С. 47.
16. Белащенко Д.К., Гоненгауз И.Е., Гриценко А.Б., Островский О.И. // Там же. 1991. № 5. С. 47.
17. Белащенко Д.К. // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 8. С. 1672.
18. Белащенко Д.К. // Металлы. 1989. № 3. С. 136.
19. Brush S.G., Sahlin H.L., Teller E. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 6. P. 2102.
20. Hansen J.P., Weis J.J. // Mol. Phys. 1972. V. 23. № 5. P. 853.
21. Verlet L. // Phys. Rev. 1968. V. 165. № 1. P. 201.
22. Белащенко Д.К., Гоненгауз И.Е., Островский О.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1753.
23. Carnahan N., Starling K.E. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 2. P. 635.
24. Silbert M., Umar I.H., Watabe M., Young W.H. // J. Phys. 1975. V. F5. P. 1262.
25. Hansen J.P. // Phys. Rev. 1973. V. A8. № 6. P. 3096.
26. Белащенко Д.К. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 1.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГИБРИДНЫХ ПАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

© 1993 г. Д. К. Белащенко

Московский институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 02.11.92 г.

Доказано несколько теорем, относящихся к структуре и термодинамическим свойствам простых некристаллических (жидких и аморфных) фаз с гибридными парными потенциалами. Методами непрерывной статической релаксации и молекулярной динамики построены три серии моделей при 0 и 2000 К с гибридными потенциалами двух типов (модели содержали по 200 или 1000 частиц в основном кубе с периодическими граничными условиями). Получено хорошее согласие характеристик моделей с теоретическими расчетами. Вычислены изменения конфигурационной энтропии жидкости при переходе от параболического парного потенциала к потенциалу Пака–Доямы.

Теоретическому исследованию структуры и свойств некристаллических (жидких и аморфных) однокомпонентных систем с парным взаимодействием посвящено очень большое число работ. Материал, относящийся к жидкостям, много богаче, так как здесь имеется весьма мощный статистико-механический аппарат. Для аморфных фаз положение хуже, поскольку при низких температурах (и в пределе $T \rightarrow 0$) уравнения теории жидкостей (типа Перкуса–Йевики, гиперсетевого и др.) уже неприменимы. Поэтому значительная часть работ, посвященных теории некристаллических систем, выполняется компьютерными методами – молекулярной динамики (МД) или статической релаксации (СР). При моделировании используются либо относительно простые парные потенциалы (Леннард–Джонса, Гаусса, обратные степенные и т.д.), либо более сложные функции расстояния, рассчитанные, например, псевдопотенциальными методами.

В настоящей работе рассматривается поведение некристаллической системы с гибридным парным потенциалом вида:

$$u(r) = (1 - \lambda)u_1(r) + \lambda u_2(r), \quad (1)$$

где $u_1(r)$ и $u_2(r)$ – фиксированные функции межатомного расстояния (граничные парные потенциалы), а λ – варьируемый параметр ($0 \leq \lambda \leq 1$). Можно предположить, что свойства систем с граничными потенциалами уже известны. Задача состоит в том, чтобы предсказать свойства системы с потенциалом (1) в зависимости от параметра λ .

Такая постановка вопроса связана, в частности, с вариационными методами расчета свойств жидкостей, где парный потенциал задается в виде

$$u(r) = u_1(r) + \lambda u_2(r), \quad (2)$$

причем λ – малый параметр. Эти задачи родственны, однако мы не будем считать параметр λ малым.

Ниже будут рассмотрены два различных случая: аморфная фаза при 0 К и равновесная жидкость при температурах, достаточных для ее описания уравнениями классической статистической механики.

АМОРФНАЯ ФАЗА ПРИ $T = 0$ К

Потенциальная энергия аморфной фазы при абсолютном нуле описывается выражением

$$U = 2\pi N \frac{N}{V} \int_0^\infty u(r) g(r) r^2 dr, \quad (3)$$

где N – число частиц в объеме V , $g(r)$ – парная корреляционная функция (ПКФ). Если немного изменить потенциал $u(r)$, придав ему вариацию $\delta u(r)$, то изменится и ПКФ, получив вариацию $\delta g(r)$. Вариация потенциальной энергии при постоянных V и T будет равна

$$\delta U = 2\pi N \frac{N}{V} \int_0^\infty [\delta u(r) g(r) + \delta g(r) u(r)] r^2 dr. \quad (4)$$

Поскольку при $T = 0$ К реальная (равновесная) ПКФ минимизирует энергию (вариационный

принцип), то второй интеграл, содержащий $\delta g(r)$, должен быть равен нулю, следовательно,

$$\delta U = 2\pi N(N/V) \int_0^\infty \delta u(r) g(r) r^2 dr, \quad (5)$$

причем подразумевается, что ПКФ $g(r)$ равновесна по отношению к потенциалу $u(r)$.

Выберем парный потенциал в виде (1), тогда

$$\delta u(r) = [u_2(r) - u_1(r)]\delta\lambda. \quad (6)$$

Введем обозначения:

$$U_i = 2\pi N(N/V) \int_0^\infty u_i(r) g(r) r^2 dr, \quad (7)$$

где $i = 1, 2$, а $g(r)$ – это ПКФ, равновесная при потенциале (1). Отсюда имеем

$$U = (1 - \lambda)U_1 + \lambda U_2. \quad (8)$$

Значения U_1 и U_2 представляют собой потенциальные энергии системы с реальной ПКФ $g(r)$, на которую “наложены” граничные потенциалы $u_1(r)$ или $u_2(r)$. Поскольку ПКФ $g(r)$ зависит от λ , то величина U зависит от λ как непосредственно, так и через значения U_1 и U_2 .

Обозначим через U_1^0 и U_2^0 энергии равновесных аморфных фаз с граничными потенциалами (т.е. при $\lambda = 0$ и 1). Из вариационного принципа следует, что $U_1 > U_1^0$ и $U_2 > U_2^0$. Обозначим далее через U_1' энергию фазы, равновесной при граничном потенциале $u_2(r)$, но с наложенным на нее потенциалом $u_1(r)$; соответственно введем и величину U_2' . Очевидно, что $U_1' > U_1^0$ и $U_2' > U_2^0$.

Относительное расположение энергий показано на рис. 1. При изменении λ меняется равновесная ПКФ, т.е. изменяются и энергии U_1 и U_2 , при этом вариации δU_i равны

$$\delta U_i = 2\pi N(N/V) \int_0^\infty u_i(r) \delta g(r) r^2 dr. \quad (9)$$

Отсюда с учетом (1) следует

$$\begin{aligned} (1 - \lambda) \delta U_1 + \lambda \delta U_2 = \\ = 2\pi N(N/V) \int_0^\infty u(r) \delta g(r) r^2 dr. \end{aligned} \quad (10)$$

Однако равновесная функция $g(r)$ минимизирует энергию фазы с потенциалом $u(r)$, так что интеграл (10) должен быть равен нулю, поэтому

$$(1 - \lambda)\delta U_1 + \lambda\delta U_2 = 0. \quad (11)$$

Из (8) и (11) следует

$$(\partial U / \partial \lambda)_{v,T} = U_2 - U_1. \quad (12)$$

Выражения (8) и (11) означают, что энергии U_1 и U_2 являются “парциальными” по термодинами-

ческой терминологии, а уравнение (11) – аналог уравнения Гиббса–Дюгема. Поэтому значения U_1 и U_2 при любом λ можно получить, проводя касательную к соответствующей точке кривой $U(\lambda)$ (см. рис. 1а). Эта касательная отсекает на осях ординат значения U_1 и U_2 . При $\lambda = 0$ касательной к графику $U(\lambda)$ является прямая $U_1^0 U_2'$, а при $\lambda = 1$ – прямая $U_2^0 U_1'$.

Уравнение прямой $U_1^0 U_2^0$ (рис. 1) имеет вид

$$U_{\text{алл}} = (1 - \lambda)U_1^0 + \lambda U_2^0.$$

Сопоставим его с выражением (8). Поскольку $U_1 \geq U_1^0$ и $U_2 \geq U_2^0$, то получаем

$$U \geq U_{\text{алл}}, \quad (13)$$

т.е. график $U(\lambda)$ должен пройти не ниже прямой $U_1^0 U_2^0$.

Теперь учтем, что линия $U_1^0 U_2'$ представляет, в соответствии с формулой (8), энергию аморфной системы с потенциалом (1) и структурой “граничной” системы, равновесной с потенциалом $u_1(r)$ (т.е. со структурой равновесной фазы при $\lambda = 0$). Обозначим для краткости структуру этой фазы через STR1, соответственно структуру фазы, равновесной при потенциале $u_2(r)$, обозначим через STR2. Переход от ПКФ STR1 к реальной ПКФ (при данном λ) может только понизить энергию, поэтому фактический график $U(\lambda)$ должен лежать ниже прямой $U_1^0 U_2'$. По тем же причинам он должен лежать и ниже прямой $U_2^0 U_1'$. В результате получается, что график $U(\lambda)$ равновесной аморфной фазы должен пройти внутри треугольника $U_1^0 f U_2^0$, где f – точка пересечения прямых $U_1^0 U_2'$ и $U_2^0 U_1'$ (см. рис. 1).

Наконец, можно показать, что график $U(\lambda)$ должен везде иметь отрицательную вторую производную: $d^2 U / d\lambda^2 < 0$. Предположим, что это не так, и график имеет вид, показанный на рис. 1б, так что в окрестности точки m график $U(\lambda)$ идет выше касательной $U_1 m U_2$. Любой точке на касательной $U_1 m U_2$ отвечают постоянные значения парциальных энергий U_1 и U_2 , соответствующих структуре аморфной фазы в точке m . Тогда получается, что в интервале значений λ между точками k и l реальные ПКФ приводят к более высокой энергии (график $U(\lambda)$), чем ПКФ фазы в точке m . Это противоречит вариационному принципу. Таким образом, график $U(\lambda)$ должен всегда идти ниже касательной, проведенной к нему в любой точке, т.е.

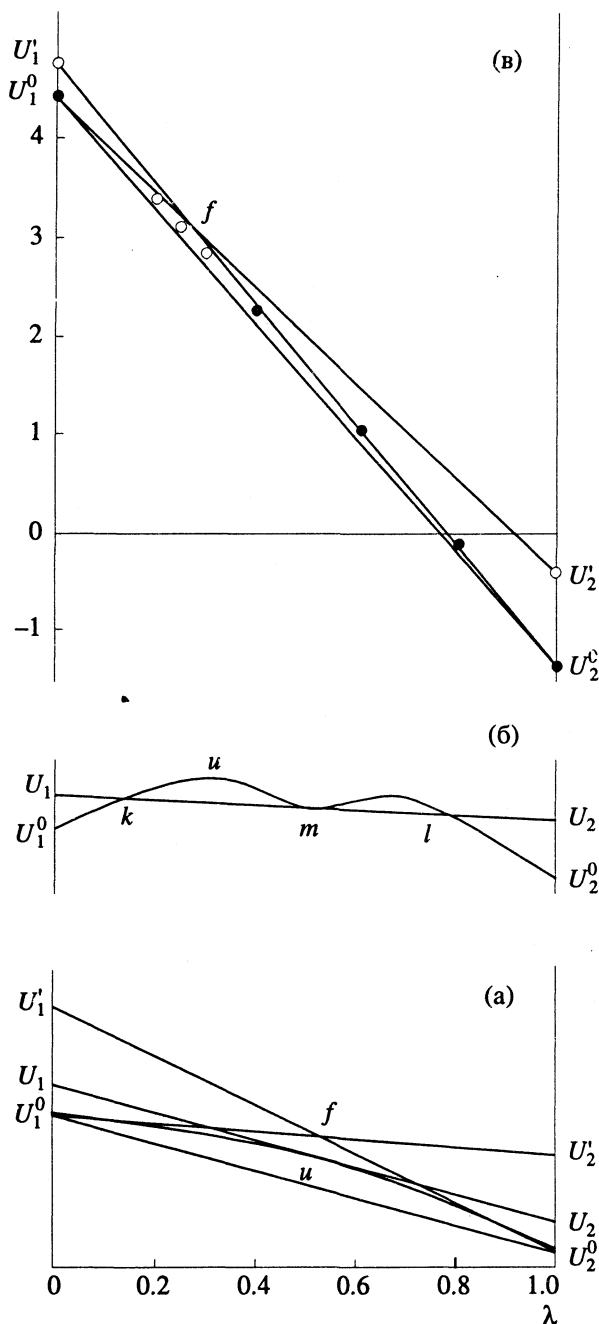


Рис. 1. Зависимости потенциальной энергии аморфной фазы при 0 К от параметра λ : а – типичный случай; б – к условию $\partial^2 U / \partial \lambda^2 < 0$; в – аморфная фаза с потенциалом u (27).

имеет всюду отрицательную вторую производную. График такого типа и показан на рис. 1а.

Разумеется, этот вывод справедлив для равновесных аморфных фаз, находящихся в глобальном минимуме энергии. С точки зрения компьютерного эксперимента, для этого необходимо, чтобы модели аморфных фаз были хорошо отрелаксированы методом непрерывной статической релаксации (НСР).

ЖИДКАЯ ФАЗА ПРИ $T > 0$ К

Рассмотрим простую жидкость с гибридным потенциалом (1). Потенциальная энергия такой жидкости равна

$$U = \sum_{i < j} u(r_{ij}) = (1 - \lambda) \sum_{i < j} u_1(r_{ij}) + \lambda \sum_{i < j} u_2(r_{ij}), \quad (14)$$

где i, j – номера частиц, причем суммы берутся по всем парам частиц. Обозначим первую сумму справа через U_1 , а вторую – через U_2 , тогда

$$U = (1 - \lambda)U_1 + \lambda U_2. \quad (15)$$

Величины U_1 и U_2 аналогичны “парциальным энергиям” U_1 и U_2 , рассмотренным в предыдущем разделе.

Конфигурационный интеграл жидкости можно записать в виде:

$$z_{\text{конф}} = \int \exp \{ - [(1 - \lambda) U_1 + \lambda U_2] / kT \} dr_1 dr_2 \dots dr_N, \quad (16)$$

где N – число частиц; x_i, y_i, z_i – координаты i -й частицы и $dr_i = dx_i dy_i dz_i$. Тогда имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln z_{\text{конф}}}{\partial \lambda} \right)_{V, T} &= \frac{\int (U_1 - U_2) \exp(-U/kT) dr_1 dr_2 \dots dr_N}{kT z_{\text{конф}}} = \\ &= (1/kT) \langle U_1 - U_2 \rangle, \end{aligned} \quad (17)$$

где угловые скобки означают среднее по Гиббсу, т.е. термодинамическое значение разности энергий $(U_1 - U_2)$, рассчитанных для равновесной структуры. Продифференцируем выражение (17) по λ еще раз:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \ln z_{\text{конф}}}{\partial \lambda^2} \right)_{V, T} &= \int (U_1 - U_2)^2 \times \\ &\times \exp(-U/kT) dr_1 \dots dr_N / (kT)^2 z_{\text{конф}} - \\ &- \langle U_1 - U_2 \rangle^2 / (kT)^2 \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \ln z_{\text{конф}}}{\partial \lambda^2} \right)_{V, T} &= \frac{1}{(kT)^2} [\langle (U_1 - U_2)^2 \rangle - \\ &- \langle U_1 - U_2 \rangle^2]. \end{aligned} \quad (18)$$

Учитывая, что конфигурационный вклад в энергию Гельмгольца A равен $A_{\text{конф}} = -kT \ln z_{\text{конф}}$,

а термический вклад в энергию Гельмгольца не зависит от λ , получаем

$$\begin{aligned} (\partial A / \partial \lambda)_{V, T} &= \langle U_2 - U_1 \rangle, \\ (\partial^2 A / \partial \lambda^2)_{V, T} &= -\frac{1}{kT} [\langle (U_1 - U_2)^2 \rangle - \\ &\quad - \langle U_1 - U_2 \rangle^2]. \end{aligned} \quad (19)$$

Этот результат справедлив, когда параметр λ изменяется при постоянных объеме и температуре. Аналогично работе [1] легко показать, что в случае изменения параметра λ при постоянных давлении и температуре получаются соответствующие выражения для энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} (\partial G / \partial \lambda)_{p, T} &= \langle U_2 - U_1 \rangle, \\ (\partial^2 G / \partial \lambda^2)_{p, T} &= -\frac{1}{kT} [\langle (U_1 - U_2)^2 \rangle - \\ &\quad - \langle U_1 - U_2 \rangle^2]. \end{aligned} \quad (20)$$

В квадратных скобках уравнений (19) и (20) записан средний квадрат флуктуации величины $(U_1 - U_2)$, поэтому вторые производные энергий Гельмгольца и Гиббса по параметру λ всегда должны быть отрицательными.

При понижении температуры знак производных не меняется, а функция $A = U + (3/2)NkT - TS$ (S – энтропия) приближается к потенциальной энергии U . Таким образом, мы получаем полное согласие с найденным выше равенством (12) для аморфной фазы при $T = 0$ К. Соответственно неравенство $(\partial^2 A / \partial \lambda^2)_{V, T} < 0$ переходит в полученное выше $\partial^2 U / \partial \lambda^2 < 0$ для аморфной фазы при $T = 0$ К. Эти результаты близко связаны с термодинамической теорией возмущений. Действительно, если вместо парного потенциала (1) выбрать потенциал (2), то вместо соотношения (19) получим

$$(\partial A / \partial \lambda)_{V, T} = \langle U_2 \rangle, \quad (21)$$

или при малых λ

$$\Delta A = A(\lambda) - A(\lambda = 0) = \langle \lambda U_2 \rangle. \quad (22)$$

Это означает, что при включении малого возмущения $\lambda u_2(r)$ энергия Гельмгольца изменяется на величину энергии возмущения, рассчитанной на невозмущенной системе. Полученный результат хорошо известен и является основой довольно часто применяемого в теории жидкостей неравенства Гиббса–Боголюбова [2, 3].

Поведение энергии жидкости с потенциалом (1) и ее энергии Гельмгольца в зависимости от параметра λ можно изобразить графически (см. рис. 2). Обозначим через A_1^0 и A_2^0 энергии Гельмгольца равновесных жидкостей с граничными потенциалами $u_1(r)$ и $u_2(r)$ (т.е. STR1 и STR2); через U_1^0 и U_2^0 – потенциальные энергии этих жидкостей; через U_1' – потенциальную энергию жидкости со

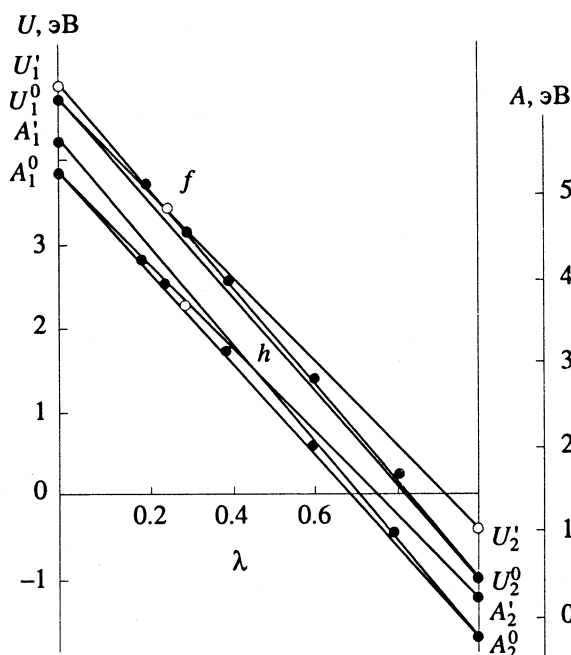


Рис. 2. Зависимости энергии Гельмгольца и потенциальной энергии жидкости от параметра λ . Парный потенциал u'' (27), 2000 К.

структурой STR2, но при мгновенном (адиабатическом) наложении потенциала $u_1(r)$; а через U_2' – потенциальную энергию жидкости со структурой STR1, но при адиабатическом наложении потенциала $u_2(r)$. Соответственно можно ввести энергии Гельмгольца A_1' и A_2' , относящиеся к жидкостям с парными потенциалами $u_1(r)$ и $u_2(r)$, но со структурами соответственно STR2 и STR1. Поскольку реальная (фактическая) структура при фиксированном парном потенциале минимизирует энергию Гельмгольца, то $A_1^0 < A_1'$ и $A_2^0 < A_2'$.

Из уравнения (19) следует, что при возрастании λ от нуля график $A(\lambda)$ выходит из точки A_1^0 , имея касательную, параллельную прямой $U_1^0 U_2'$. Соответственно при стремлении λ к единице график $A(\lambda)$ входит в точку A_2^0 , имея касательную, параллельную прямой $U_2^0 U_1'$. Условие же (20) – аналогично случаю аморфной фазы при абсолютном нуле – приводит к тому, что график зависимости $A(\lambda)$ при постоянных V, T должен проходить внутри треугольника $A_1^0 h A_2^0$ на рис. 2. Из условия $(\partial^2 A / \partial \lambda^2)_{V, T} < 0$ следует также, что разность $\langle U_2 - U_1 \rangle$ при увеличении λ монотонно убывает.

Однако теперь уже нет оснований утверждать, что потенциальная энергия U лежит внутри

Таблица 1. Характеристики аморфных фаз с потенциалом $u'(r)$ (27) при 0 К (эВ)

λ	$-U_1/N$	U_2/N	U/N	pV/N
0	7.0141	4.7626	-7.0141	-0.30816
0.2	7.0197	4.6483	-4.6832	-0.00700
0.4	7.0059	4.6491	-2.3419	0.39411
0.6	7.0174	4.6055	-0.0449	0.77977
0.8	7.0039	4.6105	2.2851	1.17919
1.0	6.9786	4.6751	4.6751	1.59870

Таблица 2. Характеристики структуры моделей, приведенных в табл. 1 ($\rho_1 = 1.075$)

λ	$\rho_{\min}$	$g(\rho_1)$	ρ_{12}	ρ_2	$g(\rho_2)$
0	1.023	7.38	1.45	1.95	—
0.2	1.000	7.10	1.42	1.92	1.45
0.4	1.000	6.92	1.35	1.92	1.62
0.6	1.000	6.65	1.45	1.87	1.61
0.8	1.000	6.71	1.42	1.87	1.58
1.0	1.000	5.24	1.40	1.92	1.58

треугольника $U_1^0 f U_2^0$ (см. рис. 2). Поскольку $A = U - TS$, то вопрос связан со свойствами энтропии S , а именно с тем, как она ведет себя при адиабатическом переключении жидкости с одного парного потенциала на другой, но при неизменной структуре. Если такая “неравновесная” энтропия определяется только структурой, то при адиабатических переключениях потенциала она остается постоянной, а функции A и U изменяются на одну и ту же величину. В этом случае прямая $A_1^0 A_2^0$ представляет собой энергию Гельмгольца жидкости с потенциалом (1), но с неизменной структурой STR1. Соответственно прямая $A_2^0 A_1^0$ описывает энергию Гельмгольца жидкости с потенциалом (1) и со структурой STR2. Тогда из попадания точки для энергии Гельмгольца в треугольник $A_1^0 h A_2^0$ не следует попадание точки для энергии в треугольник $U_1^0 f U_2^0$ (см. рис. 2), поскольку прямые $U_1^0 U_2^0$ и $U_2^0 U_1^0$ вообще не обязаны пересекаться в интервале $0 \leq \lambda \leq 1$. Этот случай может встретиться, если вклады TS фаз со структурами STR1 и STR2 сильно отличаются друг от друга.

Если бы энергия Гельмгольца изменялась в зависимости от λ линейно (по прямой $A_1^0 A_2^0$ на рис. 2), то в силу соотношения $S = -(\partial A / \partial T)_{V, \lambda}$ также линейно менялась бы и энтропия $S(\lambda)$. То же самое будет наблюдаться, когда разности $(U_1 - U_1^0)$

и $(U_2 - U_2^0)$ не зависят от температуры. В противном случае к аддитивной части энтропии должны добавляться вклады, пропорциональные производным этих разностей по температуре.

Следует добавить, что выводы относительно поведения энергии Гельмгольца при постоянных V, T переходят в соответствующие результаты для энергии Гиббса в случае изменения параметра λ при постоянных давлении и температуре [1].

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ АБСОЛЮТНОМ НУЛЕ

Для проверки полученных выше результатов были построены три серии моделей с гибридными потенциалами вида (1). В качестве граничных были выбраны следующие функции:

потенциал Леннард-Джонса

$$u_{10}(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (23)$$

$\epsilon = 1$ эВ и $\sigma = 0.16453$ нм;

обратный степенной потенциал

$$u_{20}(r) = \epsilon(r_0/r)^6 \quad (24)$$

$\epsilon = 1$ эВ и $r_0 = 0.18468$ нм;

параболический потенциал

$$u_{30}(r) = \begin{cases} \epsilon(3.44 - r/r_c)^2 & \text{при } r \leq r_c \\ 0 & \text{при } r > r_c \end{cases} \quad (25)$$

$\epsilon = 1$ эВ и $r_c = 0.1$ нм;

потенциал Пака-Доямы

$$u_{40}(r) = \begin{cases} 0.188917(r/r_0 - 1.82709)^4 + \\ + 1.70192(r/r_0 - 2.50849)^2 - \\ - 0.198294 \text{ эВ} & \text{при } r/r_0 \leq 3.44 \\ 0 & \text{при } r/r_0 > 3.44 \end{cases} \quad (26)$$

$r_0 = 0.1$ нм.

Использовали два гибридных потенциала:

$$\begin{aligned} u'(r) &= (1 - \lambda) u_{10}(r) + \lambda u_{20}(r), \\ u''(r) &= (1 - \lambda) u_{30}(r) + \lambda u_{40}(r). \end{aligned} \quad (27)$$

В случае потенциала $u'(r)$ модели содержали по 200 частиц, помещенных в основной куб с периодическими граничными условиями. Длина ребра куба равнялась 1.0 нм. В случае же потенциала $u''(r)$ модели содержали по 1000 частиц в кубе с длиной ребра 2.270 нм. При этом плотность числа частиц соответствовала аморфному железу.

Парные потенциалы u_{10} , u_{20} , u_{30} и u_{40} различаются довольно сильно. Аморфные фазы с этими потенциалами были ранее исследованы методом НСР соответственно в работах [4 - 7]. Потенциал u_{30} имеет разрывную вторую производную и при-

водит к ПКФ аномальной формы [6]. Потенциал Пака–Доямы u_{40} хорошо описывает структуру жидкого и аморфного железа [7].

При построении моделей методом НСР исходное состояние было случайным. Шаг НСР вначале равнялся 50 пм и постепенно уменьшался до 1–2 пм. Энергия системы в процессе НСР непрерывно снижалась, пока не переставала изменяться в первых пяти знаках. В процессе релаксации рассчитывали ПКФ, вклады в энергию U_1 и U_2 , а также произведение pV . Результаты расчетов системы с парным потенциалом $u'(r)$ приведены в табл. 1, а ПКФ моделей показаны на рис. 3. Структурные характеристики изображены в зависимости от безразмерной координаты $\rho = r(N/V)^{1/3}$. Значения U_1 и U_2 изменяются в зависимости от λ очень мало, что обусловлено близостью структур STR1 и STR2, отвечающих потенциалам $u_{10}(r)$ и $u_{20}(r)$. Координаты первых пиков ПКФ ρ_1 и минимальные межатомные расстояния $\rho_{\min}$ не зависят от λ (см. табл. 2), мало меняются координаты первого минимума (ρ_{12}) и второго максимума (ρ_2) ПКФ. С ростом λ заметно меняется (убывает) только высота первого пика $g(\rho_1)$, а также сглаживается расщепление второго пика. Данные по структуре граничных аморфных фаз согласуются с результатами работ [4, 5].

Из табл. 1 видно, что значения U_1 и U_2 немного колеблются при изменении λ , видимо, в связи с неполным достижением равновесия, однако, неравенства $U'_1 > U_1^0$ и $U'_2 > U_2^0$ выполняются. Поскольку $d^2U/d\lambda^2 < 0$, то зависимости $U_1(\lambda)$ и $U_2(\lambda)$ должны быть монотонными. Как видно из табл. 1, нарушения монотонности составляют в среднем 0.01 эВ, т.е. 0.14% по отношению к разности $(U_2^0 - U_1^0)$. Для U_2 эта величина составляет ~1%. График $U(\lambda)$ практически совпадает с аддитивной прямой $U_1^0 U_2^0$, и отклонения от нее не превышают 0.05%.

В табл. 3, 4 приведены характеристики аморфных фаз с парными потенциалами $u''(r)$. Соответствующие ПКФ показаны на рис. 4. Здесь форма ПКФ зависит от λ гораздо сильнее, переходя от аномальной при $\lambda = 0$ к обычной, характерной для аморфных d -металлов, при $\lambda = 1$. Тем не менее, парциальная энергия U_1 очень слабо (но монотонно) возрастает с увеличением λ . Энергия U_2 зависит от λ очень сильно, но также монотонно. Видимо, монотонность изменения U_1 и U_2 (в отличие от моделей с потенциалом $u'(r)$) связана с большим числом частиц в системе (1000) и более полным достижением состояния равновесия.

График зависимости $U(\lambda)$ для потенциала $u''(r)$ показан на рис. 1. Он полностью соответствует теоретическим выводам для аморфной фазы при 0 К (см. выше). Отклонения от аддитивной прямой здесь больше, чем у потенциала $u'(r)$, и

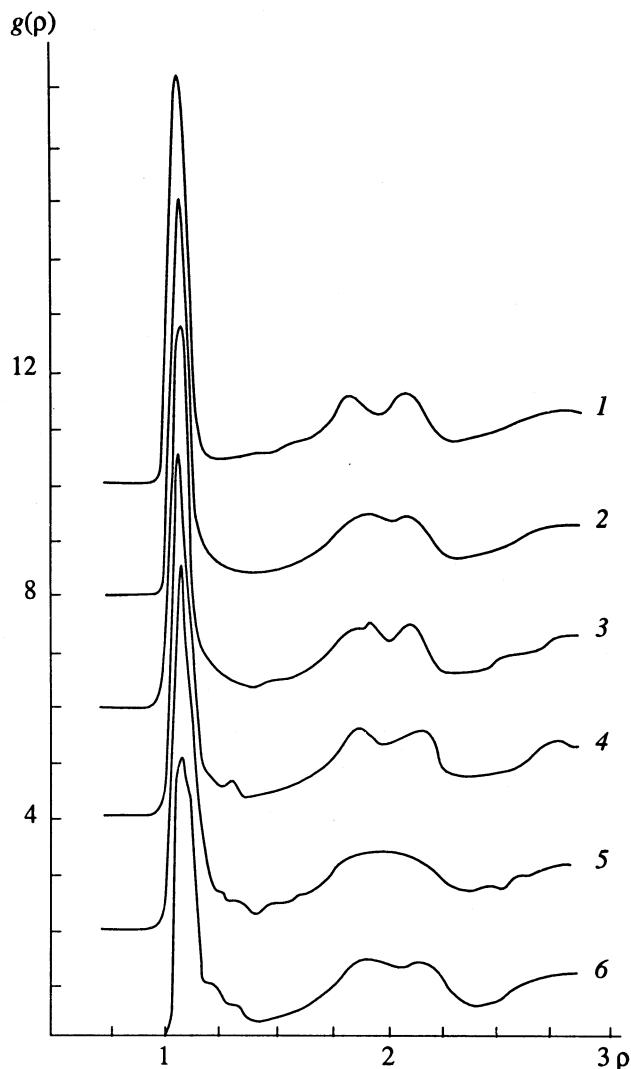


Рис. 3. Парные корреляционные функции моделей аморфных фаз с потенциалом $u'(r)$ (27) при 0 К и различных значениях параметра λ : 1 – 0, 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – 0.6, 5 – 0.8, 6 – 1.0.

достигают 2.7% от разности $(U_1^0 - U_2^0)$. При $\lambda \leq 0.2$ зависимость $U(\lambda)$ близка к прямой $U_1^0 U_2^0$. Это означает, что при $\lambda \leq 0.2$ структура модели близка к структуре STR1, а при $\lambda \geq 0.4$ – к структуре STR2. Данный вывод подтверждается при анализе формы ПКФ (рис. 4). Следовательно, в интервале $\lambda = 0.25 - 0.30$ наблюдается довольно быстрый переход от аномальной структуры потенциала u_{30} к нормальной структуре аморфного железа. Указанный переход происходит в окрестности точки f – точки пересечения прямых $U_1^0 U_2'$ и $U_2^0 U_1'$ (см. рис. 1).

Итак, при большом различии структур фаз с граничными потенциалами (STR1 и STR2) можно

Таблица 3. Характеристики аморфных фаз с потенциалом $u''(r)$ (27) при 0 К (эВ)

λ	U_1/N	$-U_2/N$	U/N	pV/N
0	4.4748	0.4698	4.4748	3.1332
0.2	4.5037	0.7847	3.4460	2.6082
0.25	4.5541	1.0167	3.1613	2.5447
0.3	4.5939	1.1268	2.8775	2.4220
0.4	4.6673	1.2912	2.2836	2.1481
0.6	4.7250	1.3651	0.0702	1.4881
0.8	4.7476	1.3791	-0.1537	0.8036
1.0	4.7676	1.3802	-1.3802	0.1229

ожидать наличия структурных переходов в области пересечения прямых $U_1^0 U_2'$ и $U_2^0 U_1'$.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ 2000 К

Методом МД была построена при 2000 К серия моделей с парными потенциалами $u''(r)$. Каждая модель содержала 1000 частиц в кубе. Длина ребра куба равнялась 2.27 нм. Модели, построенные выше методом НСР, нагревали до 2000 К и отжигали несколько сот шагов. Применялся ал-

горитм Верле. Полученные ПКФ показаны на рис. 5, а характеристики моделей даны в табл. 5, 6. Символы $E_{\text{кин}}$ и E обозначают кинетическую и полную энергию. При 2000 К форма ПКФ жидкой фазы при малых λ уже не столь аномальна, однако, высота первого пика относительно невелика. Энергии U_1 и U_2 по-прежнему изменяются в зависимости от λ монотонно (табл. 5), так же ведет себя и полная энергия.

По этим данным можно рассчитать энергию Гельмгольца жидкости. Интегрируя первое уравнение (19), находим

$$\delta A_\lambda = A(\lambda) - A(\lambda = 0) = \int_0^\lambda (U_2 - U_1) d\lambda. \quad (28)$$

Значения $(U_2 - U_1)/N$, приведенные в табл. 5, можно аппроксимировать параболой

$$(U_2 - U_1)/N = -5.24183 - 1.00225\lambda + 0.32366\lambda^2. \quad (29)$$

Интегрируя (28) с учетом (29), находим значения δA_λ , приведенные в табл. 7. По величинам δA_λ и $\delta E_\lambda = E(\lambda) - E(\lambda = 0)$ можно рассчитать изменения энтропии жидкости $\delta S_\lambda = S(\lambda) - S(\lambda = 0)$:

$$T\delta S_\lambda = \delta E_\lambda - \delta A_\lambda. \quad (30)$$

Как видно из табл. 7, при переходе от потенциала $u_{30}(r)$ к $u_{40}(r)$ энтропия уменьшается довольно за-

Таблица 4. Структурные характеристики моделей, приведенных в табл. 3

λ	$\rho_{\min}$	ρ_1	$g(\rho_1)$	ρ_{12}	ρ_2	$g(\rho_2)$	κ_1	$a(\kappa_1)$
0	0.625	—	—	1.57	2.15	1.34	6.36	2.94
0.2	0.750	—	—	1.62	2.14	1.34	6.58	2.96
0.25	0.825	1.022	2.07	1.57	2.12	1.47	6.81	3.38
0.3	0.850	1.075	2.38	1.55	2.07	1.50	7.04	3.61
0.4	0.875	1.075	2.93	1.55	2.05	1.44	7.04	4.07
0.6	0.900	1.100	3.52	1.50	1.87	1.41	7.26	4.13
0.8	0.900	1.100	3.57	1.50	1.87	1.50	7.26	4.16
1.0	0.925	1.100	3.82	1.50	1.85	1.47	7.26	4.12

Примечание. $\kappa_1 = K_1 d_0$ — безразмерная координата первого пика структурного фактора $a(K)$, $a(\kappa_1)$ — его высота, $d_0 = (V/N)^{1/3}$

Таблица 5. Характеристики жидких фаз с потенциалом $u''(r)$ (27) при 2000 К (эВ)

λ	$E_{\text{кин}}/N$	U_1/N	$-U_2/N$	U/N	E/N	pV/N	$-(U_2 - U_1)/N$
0	0.2589	4.7820	0.4585	4.7820	5.0409	8.2020	5.2405
0.2	0.2584	4.7953	0.6369	3.7066	3.9650	6.8186	5.4322
0.25	0.2584	4.7985	0.6759	3.4310	3.6894	6.4380	5.4744
0.3	0.2584	4.7980	0.7196	3.1437	3.4021	6.0860	5.5176
0.4	0.2584	4.8083	0.7700	2.5776	2.8360	5.3360	5.5783
0.6	0.2584	4.8358	0.8949	1.3975	1.6558	3.8230	5.7306
0.8	0.2584	4.8628	0.9758	0.1919	0.4504	2.2440	5.8385
1.0	0.2584	4.8849	1.0342	-1.0342	-0.7758	0.6209	5.9191

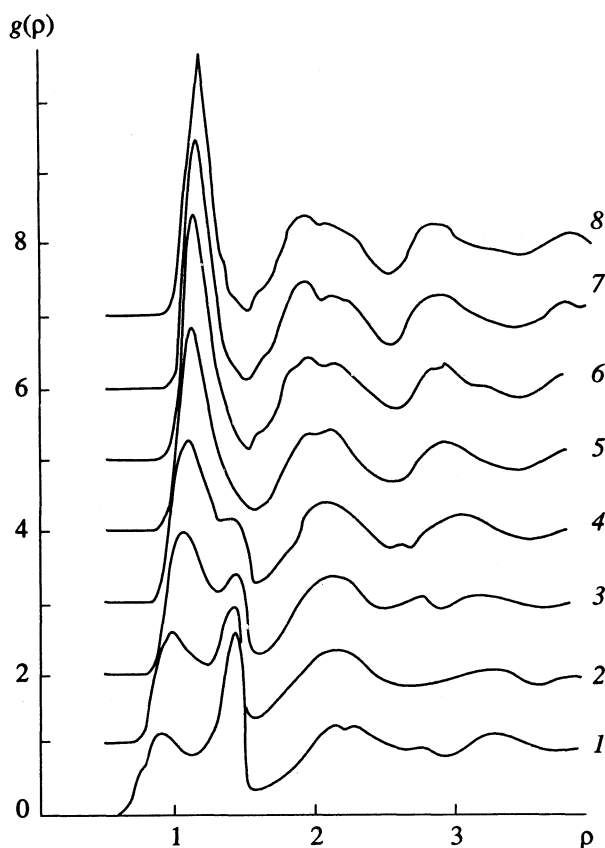


Рис. 4. Парные корреляционные функции моделей аморфных фаз с потенциалом $u''(r)$ (27) при 0 К и различных значениях параметра λ : 1 – 0, 2 – 0.2, 3 – 0.25, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.6, 7 – 0.8, 8 – 1.0.

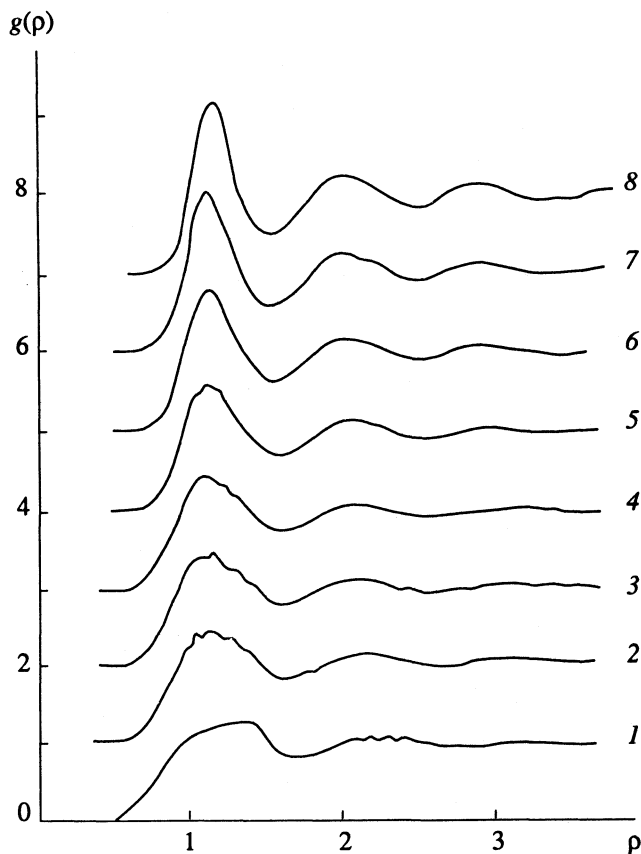


Рис. 5. Парные корреляционные функции моделей жидких фаз с потенциалом $u''(r)$ (27) при 2000 К и различных значениях параметра λ ; 1 – 8 – см. рис. 4.

метно, что согласуется с соответствующим ростом высоты первого пика ПКФ (см. рис. 5).

В работе [7] для модели жидкого железа с потенциалом $u_{40}(r)$ при используемой нами плотности и 2000 К получено значение конфигурационной энтропии $S_{\text{конф}}/Nk = -3.096 \pm 0.018$. С учетом данных табл. 7 рассчитаем $S_{\text{конф}}/Nk$ при всех λ от 0 до 1 (см. табл. 7). Переход от потенциала u_{40} к u_{30} приводит к росту энтропии на $1.06 R$ в расчете на моль.

Теперь можно рассчитать конфигурационный вклад в энергию Гельмгольца

$$A_{\text{конф}} = E - TS_{\text{конф}} = E - T(S - S_{\text{иг}}), \quad (31)$$

где $S_{\text{иг}}$ – энтропия идеального газа при тех же значениях V и T . Величины полной энергии взяли из табл. 5, а энтропии – из табл. 7. Полученные $A_{\text{конф}}$ приведены в табл. 7 и на рис. 2. Видно, что график $A_{\text{конф}}(\lambda)$ действительно расположен в пределах треугольника $A_1^0 h A_2^0$ и ведет себя в полном соответствии с теорией для жидкой фазы при $T > 0$ К (см. выше).

ПРЕДСКАЗАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ С ГИБРИДНЫМИ ПАРНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ

Рассмотрим, например, аморфную фазу с парным потенциалом

$$u(r) = (1 - \lambda)\epsilon/r^4 + \lambda\epsilon/r^{16}. \quad (32)$$

Значения энергий аморфных фаз с потенциалами ϵr^{-6} и ϵr^{-16} при $T = 0$ К рассчитаны в работе [8]:

Таблица 6. Структурные характеристики моделей, приведенных в табл. 5

λ	$\rho_{\min}$	ρ_1	$g(\rho_1)$	ρ_{12}	ρ_2	$g(\rho_2)$
0	0.425	–	1.33	1.67	2.40	1.07
0.2	0.425	1.050	1.42	1.67	2.11	1.11
0.25	0.425	1.096	1.44	1.60	2.13	1.11
0.3	0.550	1.075	1.55	1.55	2.12	1.12
0.4	0.550	1.096	1.65	1.60	2.07	1.14
0.6	0.575	1.075	1.92	1.52	2.07	1.20
0.8	0.600	1.075	2.09	1.52	2.00	1.25
1.0	0.650	1.075	2.25	1.50	1.92	1.28

Таблица 7. Энергии Гельмгольца и энтропии жидкостей с потенциалом $u''(r)$ (27) при 2000 К (значения энергий даны в эВ на частицу; k – постоянная Больцмана)

λ	$-\frac{\delta E_\lambda}{N}$	$-\frac{\delta A_\lambda}{N}$	$-\frac{T\delta S_\lambda}{N}$	$-\frac{\delta S_\lambda}{Nk}$	$-\frac{\delta S_{\text{конф}}}{Nk}$	$A_{\text{конф}}$
0	0	0	0	0	2.04	5.393
0.2	1.0759	1.0675	0.0083	0.048	2.09	4.325
0.25	1.3515	1.3401	0.0114	0.066	2.11	4.053
0.3	1.6388	1.6147	0.0240	0.140	2.18	3.778
0.4	2.2049	2.1700	0.0349	0.202	2.24	3.223
0.6	3.3851	3.3022	0.0829	0.481	2.52	2.090
0.8	4.5905	4.4589	0.1316	0.764	2.81	0.934
1.0	5.8167	5.6351	0.1816	1.054	3.10	-0.242

$U_1^0 = 7.8099\epsilon$ и $U_1' = 7.8191\epsilon$, $U_2^0 = 1.2613\epsilon$ и $U_2' = 1.2956\epsilon$. Прямые $U_1^0 U_2'$ и $U_2^0 U_1'$ пересекаются в точке f (рис. 1) при $\lambda = 0.2115$, и в этой точке $U = 6.4321\epsilon$. Аддитивное значение энергии в указанной точке $U = 6.4249\epsilon$. Следовательно, максимальное возможное отклонение потенциальной энергии от аддитивной прямой составляет всего 0.11%. Фактическое значение энергии должно лежать между 6.4249ε и 6.4321ε.

Ясно, что величины U_1' и U_2' должны быть конечными. Поэтому жесткосферный потенциал нельзя использовать в качестве граничного в том случае, когда диаметр жесткой сферы больше минимального межатомного расстояния, отвечающего второму граничному потенциалу. Если же он меньше этого расстояния, то жесткосферный

потенциал вообще не оказывает никакого влияния на структуру некристаллической фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белащенко Д.К., Гопенгауз И.Е., Островский О.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1753.
2. Ishihara A. // J. Phys. A. (Proc. Phys. Soc.). 1968. Ser. 2. V. 1. P. 539.
3. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с.
4. Белащенко Д.К. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1986. № 9. С. 81.
5. Белащенко Д.К. // Физ. металлов и металловедение. 1987. Т. 63. № 4. С. 665.
6. Белащенко Д.К. // Расплавы. 1990. № 4. С. 91.
7. Белащенко Д.К. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3166.
8. Белащенко Д.К. // Расплавы. 1990. № 1. С. 21.

УДК 541.123.4.737.2

РАВНОВЕСИЕ КРИТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ С ПАРОМ
В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

© 1993 г. А. Н. Горбунов

Научно-исследовательское предприятие гиперзвуковых систем, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 13.11.92 г.

Из уравнений, определяющих условие гетерогенного равновесия в тройных трехфазных системах при постоянной температуре, путем их преобразования получены соотношения для критической точки, связывающие дифференциальные характеристики (в виде первых производных) линии состава пара и бинодали на концентрационном треугольнике. Соотношения содержат только мольные доли компонентов и их первые производные. В этом состоит их отличие от уравнений классической теории критических явлений. Некоторые соотношения имеют форму неравенств, ограничивающих значения этих производных величинами молярных долей компонентов в паре и применимых также в некоторой окрестности критической точки. Эти ограничения допускают простую геометрическую интерпретацию. В практическом аспекте полученные соотношения могут быть использованы для предсказаний локальных элементов фазовых диаграмм, а также для корректировки результатов эксперимента.

Равновесие между жидкостью и паром, обладающим свойствами идеального газа, в трехкомпонентных системах при постоянной температуре определяется уравнением [1, 2]

$$d \ln p + \sum_{i=1}^3 x_i d \ln y_i = 0, \quad T = \text{const}, \quad (1)$$

где p – общее давление пара, x_i – мольная доля компонента A_i в жидкости, y_i – мольная доля этого же компонента в паре, T – температура гетерогенной системы. В тех случаях, когда жидкость расслаивается, образуя две фазы в трехфазной системе, условие равновесия выражается системой двух уравнений (1), каждое из которых относится к одной из конденсированных фаз гетерогенной системы и поэтому записано в переменных состава этой гомогенной жидкости, равновесной с общим для обеих фаз паром:

$$d \ln p + \sum_{i=1}^3 x_i^{(r)} d \ln y_i = 0, \quad (2)$$

$$T = \text{const} \quad (r = 1, 2),$$

где r – индекс жидкой фазы C_r .

Равенства (2) являются дифференциальными только относительно переменных пара. Но если допустить достаточную гладкость функции, описывающей расположение изотермической бинодали на концентрационном треугольнике в окрестности конечной критической точки, то в результате предельного перехода в критической точке из соотношений (2) можно найти взаимосвязь между дифференциалами dx_i и dy_i , отражающими локальные свойства бинодали и изотермы составов пара в критической точке бинодали. Это означает,

что для нахождения таких взаимозависимостей в районе критической точки можно не прибегать к преобразованию Лежандра или, что почти равносильно, к интегрированию уравнений (2) по частям.

Предполагаем, что в конечной критической точке не только $x_i^{(1)} = x_i^{(2)} = x_i^{(K)}$ для всех A_i , но и $dx_i^{(1)} = dx_i^{(2)} = dx_i^{(K)}$ вдоль линии трехфазного равновесия (верхний индекс K указывает, что величины относятся только к критической фазе или точке), и следовательно, она не является точкой разрыва относительно производных вида dx_i/dx_i . Исключая из системы (2) переменные p и $x_3^{(r)}$, с учетом одного из тождеств

$$\sum_{i=1}^3 x_i^{(r)} = 1, \quad \sum_{i=1}^3 dx_i^{(r)} = 0, \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^3 y_i = 1, \quad \sum_{i=1}^3 dy_i = 0 \quad (r = 1, 2),$$

получим

$$\left[d \ln \frac{y_1}{y_3} / d \ln \frac{y_2}{y_3} \right]_T = - \frac{x_2^{(1)} - x_2^{(2)}}{x_1^{(1)} - x_1^{(2)}}. \quad (4)$$

Используя (3), с учетом условия $y_3 \neq 0$ преобразуем левую часть (4) к следующему виду:

$$\left[d \ln \frac{y_1}{y_3} / d \ln \frac{y_2}{y_3} \right]_T \equiv \frac{\left(\frac{dy_2}{dy_1} \right)_T + \frac{1 - y_2}{y_1}}{\frac{1 - y_1}{y_2} \left(\frac{dy_2}{dy_1} \right)_T + 1}. \quad (5)$$

Согласно принятому допущению, бинодаль является гладкой кривой и в окрестности

критической точки. Поэтому на ней предельное расположение ноды нулевой протяженности совпадает по направлению с касательной к изотермической бинодали в ее критической точке. В частности, из этого условия и в соответствии с теоремой о среднем Лагранжа следует, что в ближайшей окрестности конечной критической точки (здесь и в дальнейшем имеются в виду критические точки только именно такого типа) ноды жидкость–жидкость всегда расположены практически параллельно касательной к бинодали в этой точке. Именно поэтому и вследствие того, что величины $x_i^{(r)}$ с учетом условия равновесия стремятся к $x_i^{(K)}$ зависимо, правая часть равенства (4) допускает переход к пределу в критической точке на гладкой бинодали:

$$\lim_{x_i^{(r)} \rightarrow x_i^{(K)}} \frac{x_2^{(1)} - x_2^{(2)}}{x_1^{(1)} - x_1^{(2)}} = \left(\frac{dx_2}{dx_1} \right)_T^{(K)} \quad (r = 1, 2). \quad (6)$$

Из (4) и (6) находим, что

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1} \right)_T^{(K)} = - \left[\frac{d \ln(y_1/y_3)}{d \ln(y_2/y_3)} \right]_T^{(K)}. \quad (7)$$

Кроме того, из (5) и (7) следует, что существуют развернутые и взаимозависимые формы уравнения (7):

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1} \right)_T^{(K)} = - \left[\frac{\left(\frac{dy_2}{dy_1} \right)_T + \frac{1-y_2}{y_1}}{\frac{1-y_1}{y_2} \left(\frac{dy_2}{dy_1} \right)_T + 1} \right]^{(K)}, \quad (8)$$

$$\left(\frac{dy_2}{dy_1} \right)_T^{(K)} = - \left[\frac{\left(\frac{dx_2}{dx_1} \right)_T + \frac{1-y_2}{y_1}}{\frac{1-y_1}{y_2} \left(\frac{dx_2}{dx_1} \right)_T + 1} \right]^{(K)}. \quad (9)$$

Соотношения (8), (9) налагают связь в критической точке на дифференциальные характеристики (величины наклона касательных) бинодали и линии состава пара при постоянстве температуры системы.

Уравнение (7) при его преобразовании с учетом одного из тождеств (3) допускает представление в виде равной нулю билинейной формы относительно dx_i (или $d \ln x_i$) и $d \ln y_i$ с диагональной (симметрической) квадратной матрицей:

$$\sum_{i=1}^3 dx_i^{(K)} d \ln y_i^{(K)} = 0 \quad \text{или} \quad (10)$$

$$\sum_{i=1}^3 x_i^{(K)} d \ln x_i^{(K)} d \ln y_i^{(K)} = 0, \quad T = \text{const},$$

и соотношения (8), (9) можно также рассматривать как ее следствия. Форма (10) может оказывать

пользу при исследовании критических точек в тройных системах жидкость–жидкость–пар.

Из равенства (7) непосредственно следует, что если мольная доля компонента тройной трехфазной системы в критической точке бинодали имеет экстремум (максимум), и следовательно, согласно теореме Ферма, касательная к изотермической бинодали в критической точке совпадает с сечением концентрационного треугольника, отвечающим постоянству мольной доли этого компонента, то изотерма состава пара в критической точке касается секущей треугольника, выходящей из той его вершины, которая соответствует этому компоненту (такая секущая отвечает постоянству отношения мольных долей двух других компонентов системы). Верно и обратное положение. Эту закономерность, изначально относящуюся исключительно к критической точке, с другой стороны можно рассматривать как предельный случай зависимости, установленной ранее для тройных систем с молярной солютропией [3].

Из (8), (9) находим, что

$$\begin{aligned} &\text{если } \left(\frac{dy_2}{dy_1} \right)_T^{(K)} = 0, \\ &\text{то } \left(\frac{dx_2}{dx_1} \right)_T^{(K)} = - \frac{1-y_2^{(K)}}{y_1^{(K)}} < 0; \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} &\text{если } \left(\frac{dx_2}{dx_1} \right)_T^{(K)} = 0, \\ &\text{то } \left(\frac{dy_2}{dy_1} \right)_T^{(K)} = - \frac{1-y_2^{(K)}}{y_1^{(K)}} < 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Следовательно, если на изотерме составов пара (или бинодали при постоянной температуре) в точках, отвечающих критической, существует экстремум мольной доли какого-либо компонента системы, то в таких точках величина наклона касательной к бинодали (или изотерме состава пара) определяется только составом пара, равновесного с критической фазой системы. Кроме того, если в (8), (9) имеются равные нулю производные, то соответствующие им другие производные в той же системе координат всегда только отрицательны и поэтому в нуль не обращаются. Следовательно, линия трехфазного равновесия в ее критической точке не может соответствовать точкам экстремума (или перегиба с горизонтальной касательной) мольных долей одного из компонентов тройной системы одновременно в критической (конденсированной) фазе и в паре. Таким образом, в критической точке обе соответственные производные не могут обращаться в нуль.

Кроме того, из (8), (9) следует, что если изотермическая производная в переменных состава пара (или соответственно состава жидкости) в критической точке неотрицательна (положи-

тельна), то соответственная производная в переменных состава жидкости (или состава пара) меньше нуля. Но это не означает, что указанные производные в критической точке всегда имеют только различные знаки (как показал и рассмотренный случай экстремумов функций $x_2(x_1)$ и $y_2(y_1)$), так как обратные или противоположные утверждения в форме строгих неравенств из этих соотношений уже не следуют. Однако всегда можно так пронумеровать компоненты, чтобы концентрации компонентов A_1 и A_2 в окрестности критической точки изменялись симбатно, т.е. в одном направлении, когда наблюдается одновременное их возрастание или уменьшение, что и обеспечивает условие неотрицательности по меньшей мере одной из производных, dx_2/dx_1 или dy_2/dy_1 . Действительно, на произвольной линии в любой ее точке внутри концентрационного треугольника, т.е. при любом способе изменения состава фазы, всегда возможен выбор такой независимой переменной состава, при котором производные от двух других зависимых переменных имеют противоположные знаки. Это утверждение следует уже только из тождеств (3). Исключение может составить только тот локальный (частный) случай, когда указанная точка на заданной линии, в общем случае не совпадающей с сечением треугольника, является точкой экстремума одной из зависимых мольных долей (в таком случае единственная отличная от нуля производная всегда только отрицательна). Поэтому согласно (8), (9) всегда можно принять, что в любом конкретном случае реализуется один из возможных вариантов:

$$\text{если } \left(\frac{dy_2}{dy_1}\right)_T^{(K)} \geq 0, \text{ то } \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_T^{(K)} < 0, \quad (13)$$

$$\text{если } \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_T^{(K)} \geq 0, \text{ то } \left(\frac{dy_2}{dy_1}\right)_T^{(K)} < 0, \quad (14)$$

причем исходные условия в (13) и (14) не являются какими-либо частными случаями. Кроме того, если рассматривать (13), (14) как совокупность двух систем только строгих неравенств, то очевидно, что они не являются независимыми, так как при данном частном и более сильном условии каждая из них в аспекте (или терминах) суждений становится обратно противоположной по отношению к другой.

Попутно выясним, как соотносится с нулем разность изотермических производных dy_2/dy_1 и dx_2/dx_1 в критической точке любой системы. Невозможность одновременного равенства их нулю уже показана. Но согласно (8) или (9) условие их равенства при отличии их от нуля приводит к тому, что величина производной лежит в комплексной области. Это не соответствует геометрическому смыслу указанных производных (наклон касательных к изотерме составов пара и к бинодали

в критической точке). Следовательно, в критической точке данные касательные не могут быть параллельными линиями даже и при ненулевом их наклоне, и тем более невозможно их одновременное совпадение с сечениями треугольника составов, относящимися к одному семейству. Поэтому в критической точке рассматриваемая разность производных никогда не обращается в нуль.

Учитывая одно из тождеств (3), систему равенств (8), (9) нетрудно преобразовать к виду:

$$\left[\left(\frac{dy_2}{dy_1}\right)_T - \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_T \right]^{(K)} \times \times \left\{ y_3/y_1 y_2 \left[\frac{1-y_1}{y_2} \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_T + 1 \right] \times \right. \quad (15) \\ \left. \times \left[\frac{1-y_1}{y_2} \left(\frac{dy_2}{dy_1}\right)_T + 1 \right] + 1 \right\}^{(K)} = 0.$$

Как было показано, первый множитель в (15) всегда отличен от нуля. Так как $y_i > 0$ для всех i , то, следовательно, входящие в знаменатель дроби множители в скобках имеют только противоположные знаки. Это дает возможность найти ограничения, налагаемые в критической точке на концентрационные производные и прочие критические параметры трехкомпонентных систем.

Пусть для выбранной нумерации компонентов системы выполнено условие (13). Тогда из (15) следует, что

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_T^{(K)} < -\frac{y_2^{(K)}}{1-y_1^{(K)}} < 0, \quad (16)$$

а из (9) и (15) или (16) – нестрогое неравенство противоположного по отношению к производной смысла:

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_T^{(K)} \geq -\frac{1-y_2^{(K)}}{y_1^{(K)}}. \quad (17)$$

Сопоставление (16) и (17) с учетом исходного (первого) неравенства системы (13) приводит к следующему условию, ограничивающему снизу и сверху значение изотермической производной $(dx_2/dx_1)_T^{(K)}$ в критической точке:

$$0 > -\frac{y_2^{(K)}}{1-y_1^{(K)}} > \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_T^{(K)} \geq -\frac{1-y_2^{(K)}}{y_1^{(K)}} \quad (18) \\ \text{при } \left(\frac{dy_2}{dy_1}\right)_T^{(K)} \geq 0.$$

Для того чтобы из (8) и (15) получить аналогичные ограничения, налагаемые на величину производной dy_2/dy_1 , следует принять исходное условие

в системе (14). Из него и приведенных соотношений таким же образом находим, что

$$0 > -\frac{y_2^{(K)}}{1-y_1^{(K)}} > \left(\frac{dy_2}{dy_1}\right)_T^{(K)} \geq -\frac{1-y_2^{(K)}}{y_1^{(K)}} \quad (19)$$

при $\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_T^{(K)} \geq 0$.

Условия, при которых выполняются ограничения (18), (19), осуществляются путем только соответствующей нумерации компонентов в системе и, следовательно, как уже упоминалось, всегда могут быть реализованы. Поэтому неравенства (18), (19) в этом смысле носят безусловный характер. Таким образом, в критической точке величины наклона касательных к бинадали при постоянной температуре системы и к изотерме составов пара ограничиваются в явном виде значениями мольных долей компонентов в паре, равновесном с критической фазой, и эти ограничения определяются именно только составом пара.

В общем случае величина производной $(dx_2/dx_1)_T^{(K)}$ не может быть выражена без переменных $y_i^{(K)}$ и тем более только в переменных $x_i^{(K)}$. Отсюда видна исключительная роль переменных пара или газообразной фазы, обладающей свойствами идеального газа, в описании фазовых равновесий или равновесных процессов, и

в частности, критического состояния конденсированных фаз.

Как видно из соотношений (18) и (19), эти неравенства находятся в согласии с системами (13) и (14) соответственно. Кроме того, они являются более общими, чем соотношения (11) и (12), которые следуют из них как частные случаи. Получающееся из (18) или (19) с учетом (3) по свойству транзитивности неравенство $y_3^{(K)} > 0$ для тройных систем с летучими компонентами удовлетворяется тождественно, что также свидетельствует о непротиворечивости рассмотренной системы соотношений.

Следует заметить, что в силу непрерывности всех использованных величин и функций неравенства (13), (14) и (18), (19) в отличие от соотношений (8), (9) и (11), (12) будут выполняться не только в критической точке системы (здесь имеет определяющее значение форма соотношений, а именно неравенства), но и в некоторой конечной ее окрестности на линии трехфазного равновесия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van der Waals J.D.* // Proc. sect. sci. Akad. Wet. (Amsterdam). 1902. V. 5. Pt. 1. P. 1.
2. *Schreinemakers F.A.H.* // Z. Phys. Chem. 1913. B. 82. H. 1. S. 56.
3. *Сторонкин А.В., Маркузин Н.П.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 6. С. 1385.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.763

ЭНЕРГИИ ИЗМЕНЕНИЯ КООРДИНАЦИИ КАТИОНОВ
В ОКСИДАХ И СУЛЬФИДАХ

© 1993 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 26.11.92 г.

Систематизированы опубликованные значения энтальпий, свободных энергий и энтропий изменения координации катионов переходных и непереходных металлов. Продемонстрированы большая информативность и полнота эмпирической системы энергий предпочтения катионов к октаэдрическому окружению ионами кислорода по сравнению с данными теории кристаллического поля. Показано, что структурная детализация, учитывающая тип кислородного (сульфидного) координационного полиэдра, является оптимальной при сопоставлении термохимических и структурных характеристик координационных соединений.

В публикациях последних 25 лет развивались и уточнялись представления о возможном использовании полиэдрического описания строения оксидов и сульфидов для априорных оценок энтальпий, свободных энергий и энтропий образования сложных координационных соединений из простых оксидов и, в меньшей степени, из простых сульфидов. В этих экспериментальных и теоретических исследованиях координационный полиэдр (КП) рассматривался как фрагмент структуры, ответственный за термодинамические свойства. Полиэдрическое описание твердых тел занимает видное место в теоретической неорганической химии (тип связи, схема молекулярных орбиталей, особенности роста и травления кристаллов и др.). В кристаллических структурах катионное распределение по неэквивалентным позициям в анионном окружении зависит от p, T -условий синтеза.

Преимущественное вхождение катионов в определенные позиции определяется кристаллохимическими и термодинамическими факторами, в конечном счете – выигрышем в свободной энергии. Теоретический расчет вероятности заселения неэквивалентных позиций является сложной и во многом еще нерешенной задачей. Приблизиться к ее решению можно, если эмпирическим путем установить значения ΔH , ΔG и ΔS , которые сопровождают изменение координационного числа (КЧ) катионов в анионном окружении. Координационный полиэдр позволяет установить количественные корреляции термодинамических и кристаллохимических свойств. Развита в [1, 2] кристаллохимическая модель межатомных взаимодействий описывает любые КП, знание которых расширяет возможности изучения механизмов и термодинамики реакций.

Конечная цель термодинамического исследования, охватывающего большой круг соединений, –

создание системы согласованных величин, основанной на ключевых константах [3]. Впервые задача калориметрического определения энтальпии изменения КЧ катиона в явном виде была поставлена в работе [4], где установлена энтальпия перехода иона Al^{3+} из тетраэдрического в октаэдрическое окружение ионов O^{2-} (-44.4 кДж/моль).

Задача выбора ключевых значений ΔH , ΔG и ΔS изменения КЧ катионов при переходе тетраэдр $\rightarrow$ октаэдр в кислородном окружении была сформулирована в [5]. В 1967 - 1992 гг. этот подход был распространен на различные типы КП, полученные результаты с разной степенью полноты обобщены в [6 - 9]. Предложены способы использования энергий изменения КЧ при трактовке вопроса образования твердых растворов шпинелей [10], для априорных оценок энтальпий и энтропий реакций между простыми оксидами и сульфидами с образованием сложных соединений [4, 7 - 9, 11 - 21], рассмотрены вопросы энтальпийной стабилизации оксидных соединений с катионами Cu^{3+} , Fe^{4+} , Ni^{4+} в высоких степенях окисления и аниондефицитных перовскитоподобных фаз [17, 22, 23], в том числе и оксидных сверхпроводников [17, 24], а также объяснены причины отклонения теплоемкости от правила аддитивности [6]. Структурная детализация, учитывающая тип КП, оптимальна при выборе критерия сопоставления термохимических и структурных характеристик веществ.

Кристаллохимические исследования заметно обгоняют более трудоемкие термохимические и это обстоятельство побуждает использовать для оценок термодинамических характеристик образования ($\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$) сложных оксидов из простых приближенные методы расчета. Цель настоящей работы – систематизация известных значений энтальпий, свободных энергий и

Таблица 1. Энтальпии (ΔH° (M^{n+}), кДж/моль), энтропии (ΔS° , Дж/(моль К)) и свободные энергии предпочтения (ΔG_{298} , кДж/моль) катионов к октаэдрическим позициям в кислородном окружении по сравнению с тетраэдрическими позициями

M^{n+}	$-\Delta H^\circ (M^{n+})$	$-\Delta S^\circ$	$-\Delta G_{298}$	$-\Delta H^\circ (M^{n+})$			
	[9, 10]			[4]	[11]	A	B
Si^{4+}	$-50.2 \pm 4.2^*$	14.0	-54.4	—	-50.2	—	—
Cu^+	-46	—	—	—	—	0	0
Zn^{2+}	$-25.1 \pm 4.2^*$	16.7	-30.1	-31.8	-19.2	0	0
Cr^{6+}	-5.9	—	—	—	—	0	0
Ga^{3+}	$-5.9 \pm 0.9^*$	—	—	17	—	0	0
Ag^+	-4.2	—	—	—	—	0	0
Mn^{2+}	0 ± 4	—	—	-16.7	12.6	0	0
Na^+	4	—	—	—	—	0	0
Cd^{2+}	20.9	—	—	—	13	0	0
Cr^{4+}	20.9	—	—	—	—	—	—
Fe^{2+}	20.9	—	—	4.2	26.4	16.7	16.3
Ge^{4+}	$21.3 \pm 2.1^*$	15.6	16.7	—	—	0	0
Fe^{3+}	$22.2 \pm 2.9^*$	14.2	17.6	15.5	22.2	0	0
Mg^{2+}	25.1	16.3	20.0	4.2	29.7	0	0
In^{3+}	27.6 ± 6.3	—	—	—	—	0	0
Co^{2+}	29.3 ± 4.2	13.8	25.1	12.6	32.2	31	8.8
Ti^{3+}	37.7	—	—	—	—	28.9	32.2
V^{4+}	40.1	—	—	—	—	—	—
Ti^{2+}	41.8	—	—	—	—	—	—
Li^+	41.8	—	—	—	—	0	0
Mn^{4+}	43	—	—	—	—	—	—
V^{3+}	43.5	—	—	—	—	—	—
Al^{3+}	$44.4 \pm 4.2^*$	12.6	40.6	44.4	44.4	0	0
Ti^{4+}	46	16.7	41.0	—	—	0	0
Ni^{2+}	46	5.4	44.4	48	57.3	86.2	95.4
Mn^{3+}	50	14.2	45.8	58.6	43.5	95.4	106
Sn^{4+}	59	—	—	—	—	0	0
Cu^{2+}	84	20.1	78	37.7	33.5	63.6	65.3
V^{2+}	134	—	—	—	—	—	132
Cr^{3+}	137 ± 15	—	—	87.9	—	158	195

Примечание. Звездочкой отмечены ключевые величины; А – квантово-механические расчеты по Дуницю–Оргелу, В – по Мак-Клюру, теория кристаллического поля.

Таблица 2. Энергии предпочтения катионов к октаэдрическому окружению в оксидах (I) и сульфидах (II) по сравнению с тетраэдрическими позициями ($-\Delta H$, кДж/моль)

M^{n+}	I	II	M^{n+}	I	II
Zn^{2+}	-25.1	-42	Mg^{2+}	25.1	20
Mn^{2+}	0	11.7	In^{3+}	27.6	4.9
Cd^{2+}	20.9	11.7	Cr^{2+}	29	9
Fe^{2+}	20.9	12.6	Co^{2+}	29.3	20

энтропий изменения координации катионов, лишь частично обобщенных в [7 - 9]. Термодинамические характеристики табулированы для каждого иона в отдельности. Данные табл. 1, где приведены изменения ΔH , ΔG и ΔS при переходе из тетраэдрического в октаэдрическое окружение ионами кислорода, имеют большое значение при сравнении наших результатов с другими данными, в том числе и с известными расчетами по теории кристаллического поля для переходных металлов. Из табл. 1 следуют гораздо большая информативность и полнота эмпирической системы по сравнению с данными, полученными по теории кристаллического поля. Использование эмпирической системы энергий предпочтения позволяет более уверенно решать задачи, связанные с распределением катионов по неэквивалентным структурным позициям. Следует отметить, что теоретическая оценка энтропии изменения КЧ при переходе тетраэдр-октаэдр $\Delta S^\circ = -15$ Дж/(моль К), выполненная в [12], совпадает с “лучшими” экспериментальными значениями для Al, Si и Ge, среднее экспериментальное значение $\Delta S^\circ = -14.5 \pm 2.1$ Дж/(моль К). В тех случаях, когда экспериментальные определения $\Delta S^\circ(4 \rightarrow 6)$ отсутствуют, но известны $\Delta H(4 \rightarrow 6)$ для катиона (часто встречающийся случай), можно вычислить изменение свободной энергии $\Delta G^\circ(M^{n+})(4 \rightarrow 6)$, Дж/моль = $\Delta H(4 \rightarrow 6) + 14.5 T$.

На современном уровне точности используемых калориметрических данных по энтальпиям перехода КП катионов из стандартного состояния в индивидуальном оксиде при 1 атм, 298 К в новое с тем же КЧ, например, октаэдр-тригональная призма с КЧ = 6, или додекаэдр – куб с КЧ = 8 расхождения в энергиях предпочтения, по видимому, лежат в пределах погрешности опытных данных и могут не учитываться.

Аналогичный подход можно распространить и на иные классы соединений, например, на сульфиды металлов – ближайшие аналоги оксидов. Выбор оксидов вызван тем обстоятельством, что они являются ключевыми соединениями в химической термодинамике и наиболее полно исследованы в кристаллохимическом отношении. Следует признать справедливость мнения И.Я. Берцелиуса: “кислород есть центр, вокруг которого вращается вся химия”. В настоящее время структурные исследования сложных оксидов получили новый стимул вследствие открытия высокотемпературных оксидных сверхпроводников (ВТСП) и родственных соединений, имеющих те же КП, что и ВТСП. В [24, 25] приведены методы вычисления $\Delta_f H$ оксидных координационных соединений, в том числе и ВТСП. Эта информация до некоторой степени устраняет пробел в экспериментальных термохимических исследованиях ВТСП и родственных соединений.

Поскольку переход от O^{2-} к S^{2-} в спектрохимическом ряду лигандов сопровождается понижением силы поля лигандов, то следует ожидать,

Таблица 3. Энтальпии (ΔH , кДж/моль) изменения координации катионов (n – координационное число, $\square$ – вакансия)

M^{n+}	n	ΔH	Литература	M^{n+}	n	ΔH	Литература
Al^{3+}	$6 \rightarrow 5$	$22.2 = \frac{1}{2} E(6 \rightarrow 4)$	[14]	In^{3+}	$6O^{2-} + 2\square \rightarrow 6$	4.2	[9]
	$6 \rightarrow 8$	-90		La^{3+}	$7 \rightarrow 6$	-16	[21]
	$6 \rightarrow 9$	-110		La^{3+}	$7 \rightarrow 8(9)$	-31	
Ba^{2+}	$6 \rightarrow 10$	-120		Mg^{2+}	$6 \rightarrow 7$	51	[26]
	$6 \rightarrow 12$	-136	[14, 15]	Mg^{2+}	$6 \rightarrow 8$	71	[15]
	$6 \rightarrow 8$	-45		Mg^{2+}	$6 \rightarrow 4^*$	9	[26]
Ca^{2+}	$6 \rightarrow 9$	-50	[6]	Mn^{2+}	$6 \rightarrow 8$	28	[15]
	$6 \rightarrow 12$	-56		Ni^{2+}	$6 \rightarrow 4^*$	33	[5]
Cd^{2+}	$6 \rightarrow 12$	15	[17]	Pb^{2+}	$4 \rightarrow 12$	-3.2	[18]
Ce^{4+}	$8 \rightarrow 6$	128	[5]	Sc^{3+}	$6O^{2-} + 2\square \rightarrow 6^{**}$	59	[21]
Co^{2+}	$6 \rightarrow 4^*$	33	[15]		$6 \rightarrow 8$	-80	[14]
Cu^{2+}	$4^* \rightarrow 5$	7.3	[18]	Sr^{2+}	$6 \rightarrow 9$	-90	
Cu^{2+}	$4^* \rightarrow 6$	14.6	[25]		$6 \rightarrow 10$	-100	
Fe^{2+}	$6 \rightarrow 8$	50	[19]		$6 \rightarrow 12$	-110	
Fe^{3+}	$6 \rightarrow 5$	11.1	[20]	Y^{3+}	$6O^{2-} + 2\square \rightarrow 6^{**}$	22.5	[23]
Gd^{3+}	$6O^{2-} + 2\square \rightarrow 8$	33	[19]	Y^{3+}	$6O^{2-} + 2\square \rightarrow 8$	71	[27]
Hf^{4+}	$7 \rightarrow 6$	42	[3, 20]	Zr^{4+}	$7 \rightarrow 6$	46	[19]
Hf^{4+}	$7 \rightarrow 8$	23		Zr^{4+}	$7 \rightarrow 8$	20	[3, 20]

* Квадрат.

** Октаэдр или тригональная призма.

что эмпирические энергии предпочтения в сульфидах окажутся ниже, чем в оксидах. Уменьшение ионности связей $M-S$ по сравнению с ионностями связей $M-O$ и увеличение межатоомных расстояний в сульфидах по сравнению с оксидами приводит к меньшему воздействию поля лигандов на катион в сульфидах (табл. 2). Действительно, почти для всех катионов, кроме Mn^{2+} , этот прогноз выполняется. Причина выпадения Mn^{2+} из общей тенденции пока остается неясной.

В табл. 3 сведены опубликованные энтальпии изменения КЧ катионов, кроме приведенных в табл. 1.

Выделение КП в кристаллической структуре в известной степени эквивалентно выделению "эффективной молекулы" в понятиях классической теории строения молекул по В.М. Татевскому. Этот методологический прием целесообразно использовать для вычленения в структурах повторяющихся фрагментов, которые мало изменяются при переходе от одних молекул или частиц к другим, т.е. обладающих свойством трансферабельности.

В заключение следует отметить, что в самое последнее время значение полиэдрического подхода к выбору метода синтеза соединений и прогнозированию их термодинамической стабильности продемонстрировано на примере фуллеренов

и новых сверхпроводников – фуллеридов металлов с критическими температурами 20 - 40 К. Исследование термодинамических свойств букминстерфуллерена C_{60} с жестким полиэдрическим скелетом показало, что его устойчивость по отношению к кислороду превышает устойчивость графита с его "свисающими" π -связями [28].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асланов Л.А. Строение атомов, молекул, кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 121 с.
2. Асланов Л.А. Структуры веществ. М.: Изд-во МГУ, 1989. 161 с.
3. Термические константы веществ. // Спр. под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1962 - 1982.
4. Navrotsky A., Kleppa O.J. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 2701.
5. Резницкий Л.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12. № 11. С. 1909.
6. Резницкий Л.А., Гузей А.С. // Итоги науки и техники. Химическая термодинамика и равновесия. М.: ВИНТИ, 1978. Т. 4. С. 79 - 117.
7. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела (структурные, магнитные, электронные превращения). М.: Изд-во МГУ, 1981. 181 с.
8. Резницкий Л.А. // Итоги науки и техники. Химическая термодинамика и равновесия. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 6. С. 3 - 43.

9. Резницкий Л.А. Химическая связь и превращения оксидов. М.: Изд-во МГУ, 1991. 165 с.
10. Резницкий Л.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 11. С. 1867.
11. Urusov V.S. // Phys. Chem. Minerals. 1983. V. 9. № 1. P. 1.
12. Урусов В.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 354.
13. Резницкий Л.А. // Геохимия. 1988. № 7. С. 956.
14. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 9. С. 2366.
15. Резницкий Л.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 4. С. 620.
16. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 4. С. 987.
17. Резницкий Л.А. // Там же. 1991. Т. 65. № 4. С. 1119.
18. Резницкий Л.А. // Там же. 1992. Т. 66. № 7. С. 1931.
19. Резницкий Л.А., Зей А.С. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 2. С. 177.
20. Резницкий Л.А. // Геохимия. 1985. № 9. С. 1328.
21. Резницкий Л.А. // Неорган. материалы. В печати.
22. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2285.
23. Резницкий Л.А. // Неорган. материалы. В печати.
24. Резницкий Л.А. // Сверхпроводимость. 1990. Т. 3. № 10. Ч. 2. С. 2459.
25. Резницкий Л.А. // Там же. 1993. Т. 6. № 1. С. 183.
26. Резницкий Л.А. // Неорган. материалы. В печати.
27. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 1. С. 239.
28. Chen H.S., Kortan A.R., Haddon R.C., Fleming D.A. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 3. P. 1016.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 542.61

ОЦЕНКА СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИДРАТАЦИИ И СОЛЬВАТАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 1993 г. С. М. Лещев, И. В. Мельситова, В. И. Онищук

Белорусский государственный университет, Минск

Поступила в редакцию 26.11.92 г.

На основе литературных данных по растворимости в воде, давлению насыщенных паров и экспериментальных результатов по распределению различных классов органических неэлектролитов в системе октан–вода рассчитаны свободные энергии гидратации и сольватации веществ октаном. Подтвержден аддитивный характер свободных энергий гидратации и сольватации, рассчитаны инкременты функциональных групп веществ в свободную энергию сольватации их октаном. Обнаружено, что инкременты малополярных групп в свободную энергию сольватации октаном могут быть априори оценены на основе величин их рефракций, в то время как для сильнополярных групп имеют место значительные отрицательные отклонения от расчетных величин, что объяснено индукционным эффектом сильнополярных групп.

Установление количественных характеристик процессов гидратации и сольватации веществ – весьма актуальная и вместе с тем достаточно сложная задача. Свободная энергия Гиббса может быть определена непосредственно из экспериментальных данных по межфазовым равновесиям в системах пар–водный раствор вещества или пар вещества–индивидуальная органическая жидкость [1]. С другой стороны, получение корректных термодинамических данных по свободным энергиям переноса веществ, относящихся к разбавленным растворам органических веществ, из паров в органические растворители затруднено. В частности, экспериментальное определение величин ΔG° переноса веществ из пара в алифатические углеводороды осложнено либо ассоциацией полярных органических веществ в них, либо низкими давлениями паров веществ над их разбавленными растворами. Низкие парциальные давления паров некоторых веществ, особенно полярных, препятствуют получению надежной информации об энергиях гидратации, которые определены и табулированы для сравнительно небольшого числа классов органических неэлектролитов [1, 2]. В настоящей работе предлагается метод оценки энергии гидратации на основании данных по растворимости различных классов органических веществ в воде и давлениям их насыщенных паров. В свою очередь, для оценки и прогнозирования свободных энергий сольватации органических неэлектролитов углеводородами предлагается использование легко получаемых экспериментально данных по межфазному распределению в системе алифатический углеводород–вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчет свободных энергий гидратации органических неэлектролитов вели по уравнению:

$$\Delta G_{\text{гидр}}^\circ = -2.3 RT \lg P, \quad (1)$$

где P – константа распределения вещества между водой и его паром, равная отношению молярных концентраций вещества в его насыщенном водном растворе и в его насыщенном паре при 20°C и давлении 760 мм рт. ст. Величины растворимостей веществ в воде и давления их насыщенных паров были взяты из справочной литературы [3, 4]. Сопоставление имеющихся литературных данных по энергиям гидратации малорастворимых в воде веществ и величин, рассчитанных по уравнению (1) показало корректность его использования для расчета $\Delta G_{\text{гидр}}^\circ$.

Аналогичным способом рассчитывались свободные энергии межфазного распределения в системе n -октан–вода, для которой величины P были определены нами как отношения молярных концентраций веществ в октановой фазе к их концентрациям в водной. При этом величины P соответствовали области отсутствия молекулярной ассоциации веществ в октановой фазе [5]. Величины P в системах вода–пар и октан–вода были рассчитаны и определены для непредельных и ароматических углеводородов, алкил- и арилгалогенидов, спиртов, кетонов, эфиров, аминов, нитрилов и нитросоединений, меркаптанов, сульфидов и дисульфидов. Полученные данные использованы для расчета свободных энергий переноса веществ из паров в n -октан, иными словами,

свободных энергий сольватации веществ октаном ($\Delta G_{\text{окт}}^\circ$). Расчет вели по уравнению:

$$\Delta G_{\text{окт}}^\circ = \Delta G_{\text{гидр}}^\circ + \Delta G_{\text{распр}}^\circ, \quad (2)$$

где $\Delta G_{\text{распр}}^\circ$ – свободная энергия распределения вещества между *n*-октаном и водой. Как и в случае $\Delta G_{\text{гидр}}^\circ$ сопоставление величин $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$, рассчитанных по уравнению (2) и по давлениям паров некоторых неассоциированных веществ над их октановыми растворами [6], подтвердило корректность применения уравнения (2) для расчета $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$.

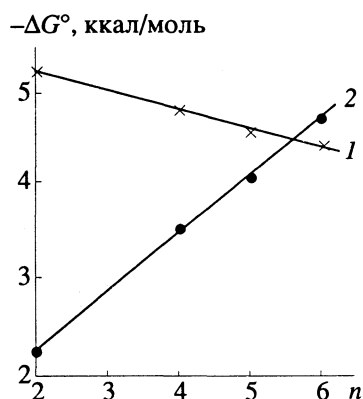
Величины $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$ веществ, неограниченно растворимых в воде и ограниченно – в углеводородах (ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид), рассчитывались на основе величин их констант распределения между насыщенным октановым раствором и насыщенным паром. При этом вводилась поправка на самоассоциацию указанных веществ в октане. Растворимости упомянутых веществ в октане были определены экспериментально [7].

Погрешность в определении величин *P*, судя по разбросу экспериментальных данных разных авторов по растворимости и давлениям насыщенных паров, составила от 5 до 10%, а в величинах ΔG° – ± 0.05 - 0.15 ккал/моль.

Поскольку величины $\Delta G_{\text{гидр}}^\circ$, $\Delta G_{\text{распр}}^\circ$, $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$ носят аддитивный характер [1, 5], мы рассчитывали инкременты в свободную энергию распределения веществ между *n*-октаном и паром. Расчет инкрементов функциональных групп (I_X) для соединений с формулами R–X и R–X–R соответственно вели по уравнениям:

$$I_X = \Delta G_{\text{окт}}^\circ - (8 - n)0.66 + 5.25, \quad (3)$$

$$I_X = \Delta G_{\text{окт}}^\circ - (8 - n)0.66 + 5.40, \quad (4)$$



Зависимости $\Delta G_{\text{гидр}}^\circ$ (1) и $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$ (2) первичных спиртов от чисел атомов углерода в радикале.

где *n* – число углеродных атомов в молекуле алифатического органического неэлектролита с линейными углеводородными радикалами, –0.66 – вклад метиленовой группы в свободную энергию сольватации алифатическими углеводородами [1], –5.40 – свободная энергия переноса *n*-октана из его паров в жидкое состояние [1], приведенная к 20°C, –5.25 – величина $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$ октильного радикала, вычисленная с учетом соотношения групповых рефракций [8] метильной и метиленовой групп.

Для циклических соединений, например, тетрагидрофурана и циклогексанона, величины I_X рассчитывались по уравнению:

$$I_X = \Delta G_{\text{окт}}^\circ - (\Delta G_{\text{окт}}^{\circ\text{цикл}} + 0.66), \quad (5)$$

где $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$ – свободная энергия сольватации циклического вещества октаном, $\Delta G_{\text{окт}}^{\circ\text{цикл}}$ – свободная энергия сольватации октаном соответствующего циклического углеводорода (циклопентана, циклогексана). Величина $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$ тетрагидрофурана была рассчитана из данных [6]. Погрешность в величинах I_X составляла ± 0.1 - 0.3 ккал/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим приведенные в табл. 1, 2 данные по растворимости веществ в воде и октане (*S*), давлению их насыщенных паров (*p*) и величины $\Delta G_{\text{гидр}}^\circ$, $\Delta G_{\text{распр}}^\circ$, $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$. Видно, что эти характеристики меняются в весьма широких пределах. Подавляющее большинство значений $\Delta G_{\text{гидр}}^\circ$ меньше нуля. Как следует из работы [1], положительные величины $\Delta G_{\text{гидр}}^\circ$ характерны, в первую очередь, для алифатических углеводородов, наименее склонных к взаимодействиям с водой и наиболее сильно выталкиваемых пространственной сеткой водородных связей воды [9]. Остальные классы органических соединений, имеющие в функциональных группах либо легко поляризуемые, либо склонные к электростатическим и донорно-акцепторным взаимодействиям с молекулами воды атомы, характеризуются, как правило, значительными отрицательными значениями $\Delta G_{\text{гидр}}^\circ$. Наиболее низкие величины $\Delta G_{\text{гидр}}^\circ$, как и следовало ожидать, наблюдаются для веществ с наиболее полярными функциональными группами, несущими подвижные неподеленные электронные пары на донорных атомах (спирты, амины, кетоны, альдегиды).

В свою очередь, все величины $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$ меньше нуля, поскольку октан не склонен к выталкиванию неполярных молекул ввиду отсутствия у него

Таблица 1. Растворимости веществ в воде (S , мас. %), давления их насыщенных паров (p , мм рт. ст.) и величины $\Delta G^\circ_{\text{гидр}}$, $\Delta G^\circ_{\text{распр}}$, $\Delta G^\circ_{\text{окт}}$ (ккал/моль)

Вещество	S	p	$-\Delta G^\circ_{\text{гидр}}$	$-\Delta G^\circ_{\text{распр}}$	$-\Delta G^\circ_{\text{окт}}$
Циклогексан			-1.23*	5.03	3.80
Циклопентан			-1.21*	4.36	3.15
1,3-Пентадиен			-0.72*	3.67	2.95
Стирол	0.0125	4.2	0.96	4.13	5.09
Гексин-1			-0.30*	3.75	3.45
Бензол	0.14	76	0.88 (0.88*)	3.06	3.94
Нафталин			2.30*	4.74	7.04
Фенантрен			4.15*	5.51	9.66
Этилиодид			0.84*	2.81	3.65
Этилбромид			0.80*	2.10	2.90
Этилхлорид			0.48*	1.86	2.34
Иодбензол	0.030	0.71	2.12	4.33	6.45
Бромбензол	0.040	3.8	1.48	3.50	4.98
Хлорбензол	0.044	8.7	1.21	3.19	4.40
<i>n</i> -Гексанол	0.59	0.70	4.40	0.34	4.74
Фенол	9.0	2.0	5.28	-0.94	4.34
Метилбутилкетон	1.75	9.1	3.41	1.47	4.88
Диэтиловый эфир	7.8	420	2.37	1.07	3.44
Пропилацетат	2.3	25	2.97	1.29	4.26
Пентаналь	1.4	20	2.93	1.66	4.59
Бензальдегид	0.40	0.46	4.27	1.49	5.76
Циклогексанон	7.0	4.4	4.66	0.40	5.06
Тетрагидрофуран			3.65	0.05	3.70*
Бутиламин			4.46*	-0.66	3.80
Анилин	3.4	2.3	4.66	-0.16	4.50
Дибутиламин	0.50	1.5	3.59	2.55	6.14
Нитрометан	9.5	28	4.04	-1.14	2.90
Нитроэтан	4.5	16	3.83	-0.32	3.51
Нитробензол	0.19	0.26	4.06	2.13	6.19
Бутиронитрил	3.0	15	3.72	0.15	3.87
Бензонитрил	1.0	1.0	4.36	1.58	5.94
Диэтилсульфид	0.22	54	1.23	2.88	4.11
Этилмеркаптан	1.5	420	1.40	1.13	2.53
Диметилдисульфид	0.21	23	1.70	2.70	4.40
Тиофен	0.32	63	1.41	2.55	3.96

*Данные взяты из [1, 2, 6] или вычислены на основании величин коэффициентов растворимости паров [10].

пространственной сетки водородных или иных связей. Величина $\Delta G^\circ_{\text{окт}}$ определяется, в первую очередь, не полярностью вещества, а размером его молекулы, что свидетельствует об определяющем вкладе в $\Delta G^\circ_{\text{окт}}$ не диполь-дипольных и донорно-акцепторных, а дисперсионных взаимодействий.

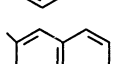
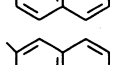
Заслуживает внимания аддитивность величин $\Delta G^\circ_{\text{гидр}}$ и $\Delta G^\circ_{\text{окт}}$, проиллюстрированная в работе [1] на примере предельных углеводородов и некоторых других классов органических веществ. На рисунке приведены зависимости $\Delta G^\circ_{\text{гидр}}$ и $\Delta G^\circ_{\text{окт}}$ от числа атомов углерода в молекулах первичных алифатических спиртов. При этом для этанола

Таблица 2. Растворимости полярных растворителей в октане без поправки (S , моль/л) и с поправкой (S') на молекулярную самоассоциацию, давления их насыщенных паров (p , мм рт. ст.) и величины $\Delta G_{\text{гидр}}^\circ$, $\Delta G_{\text{распр}}^\circ$, $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$ (ккал/моль)

Растворитель	S	S'	p	$-\Delta G_{\text{гидр}}^\circ$	$\Delta G_{\text{распр}}^\circ$	$-\Delta G_{\text{окт}}^\circ$
Ацетонитрил	0.41	0.30	73	3.75	1.21	2.54
Диметилформамид	0.37	0.30	3.7	7.72	3.62	4.10
Нитрометан	0.30	0.20	28			2.85
Диметилсульфоксид	0.050	0.034	0.45	10.34	6.11	4.23
Вода	0.0037		23	6.23	5.60	0.63

Примечание. Величины $\Delta G_{\text{распр}}^\circ$ органических растворителей рассчитаны на основе принципа аддитивности свободной энергии распределения из данных [5].

Таблица 3. Сопоставление величин инкрементов групп ($-I_X$) в $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$, рассчитанных по их рефракциям в единицах рефракции метиленовой группы (I) и по уравнениям (3) - (6) из данных табл. 1(II)

Группа	I	II	Группа	I	II
	3.15	3.0	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	0.80	1.98
	3.81	3.65	$\text{—O—}_{\text{цикл}}$	0.25	1.21
—CH=CH_2	1.25	1.29	$\text{C=O}_{\text{цикл}}$	0.65	1.91
$\begin{array}{c} \text{—CH=CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{=CH} \end{array}$	2.36	2.32	$\text{OH}_{\text{ар}}$	0.34	0.54
$\text{—C}\equiv\text{CH}$	1.07	0.84	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	0.80	1.96
	3.58	3.80	NH_2	0.63	1.19
	—	6.89	NH	0.51	0.74
	—	9.51	$\text{NH}_{2\text{ар}}$	0.63	0.70
—I	1.97	2.36	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—N—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	0.95	2.22
—Br	1.24	1.61	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—N—} \\ \\ \text{O}_{\text{ар}} \end{array}$	0.95	2.39
—Cl	0.83	1.05	$\text{—C}\equiv\text{N}$	0.78	1.91
$\text{—I}_{\text{ар}}$	1.97	2.65	$\text{—C}\equiv\text{N}_{\text{ар}}$	0.78	2.14
$\text{—Br}_{\text{ар}}$	1.24	1.18	—S—	1.12	1.27
$\text{—Cl}_{\text{ар}}$	0.83	0.60	—SH	1.24	1.24
—OH	0.36	0.80	—S—S—	2.26	2.98
$\text{—OH}_{\text{ар}}$	0.36	0.34		3.48	3.81
—O—	0.25	0.68	S=O	1.29	2.80
$\begin{array}{c} \text{—C—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	0.65	1.46			
$\begin{array}{c} \text{—C—O—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	0.88	1.50			

Примечание. Индекс "ар" относится к группе с арильным радикалом.

использована величина $\Delta G_{\text{гидр}}^\circ$ из [1], приведенная к 20°C, для остальных спиртов — значения, определенные из данных по растворимости в воде и давлению насыщенного пара. Как видно из рисунка, наклон зависимости $\Delta G_{\text{гидр}}^\circ - n$ составляет 0.19 ккал/моль, а $\Delta G_{\text{окт}}^\circ - n$ — -0.62 ккал/моль, что хорошо согласуется с данными для других классов органических неэлектролитов (0.18 и -0.66 ккал/моль). Аналогичные данные были получены для аминов и других классов органических соединений.

В литературе практически отсутствуют экспериментальные значения $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$ для подавляющего большинства изученных веществ. Однако данные по давлению паров бензола и триэтиламина над их октановыми растворами [6] подтверждают корректность расчетных величин $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$. Так, для бензола расчетная и найденная из данных работы [6] величина $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$ составила -3.94 и -4.10 ккал/моль, для триэтиламина — -4.60 и -4.50 ккал/моль, а их разности лежат в пределах ошибки опыта.

Рассмотрим величины инкрементов групп в $\Delta G_{\text{окт}}^\circ$ (табл. 3), рассчитанных по уравнениям (3) - (6) и по групповым рефракциям групп [10] в единицах рефракции метиленовой группы. Расчет инкрементов групп по величинам рефракций базировался на выводах работы [11], в которой указывается, что энтальпии и свободные энергии сольватации органических неэлектролитов алифатическими углеводородами являются функциями исключительно молярных рефракций первых.

Как показывает анализ данных табл. 3, для малополярных групп рассчитанные обоими способами величины I_X , за редкими исключениями, удовлетворительно согласуются, что подтверждает выводы, сделанные в работе [11]. Однако для сильнополярных групп, особенно содержащих кратные связи, наблюдаются заметные отрицательные отклонения от величин инкрементов, рассчитанных на основе рефракций. Эти

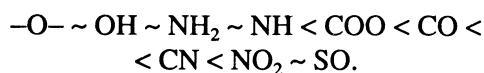
Таблица 4. Сопоставление величин $-\Delta G_{\text{окт}}^{\circ}$ (ккал/моль), рассчитанных с использованием инкрементов (I) и определенных из данных по давлению пара, растворимости и распределению или с использованием литературных данных по $\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$ (II)

Вещество	I	II	Вещество	I	II
Диметил-сульфид	2.79	2.71	Бутанол	3.41	3.52
Диэтиламин	3.50	3.54*	Этилацетат	3.60	3.58
Дипропиловый эфир	4.76	4.70	Ацетонитрил	2.54	2.54
Этанол	2.09	2.25*	Нитрометан	2.65	2.88**

* Расчет на основе $\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$ [1].

** Усреднение данных по равновесию насыщенный пар–насыщенный водный раствор и пар–насыщенный октановый раствор (табл. 1, 2).

отклонения тем значительнее, чем меньше экранирована группа углеводородными радикалами и чем выше ее полярность. Так, эфирная и кетонная группы, находящиеся в циклах, имеют значения инкрементов на ~ 0.5 ккал/моль ниже, чем в линейной алифатической цепи. Для групп, связанных с линейными алифатическими углеводородными радикалами, отрицательные отклонения от рассчитанных на основе рефракций величин I_X растут в следующем ряду:



Положение групп в ряду может быть объяснено усилением индукционного эффекта с увеличением полярности групп и ростом вклада ориентационной составляющей в $\Delta G_{\text{окт}}^{\circ}$. Найденные величины инкрементов групп позволяют с хорошей точностью априори рассчитывать величины $\Delta G_{\text{окт}}^{\circ}$ веществ, для которых известны I_X (табл. 4).

Таким образом, наличие данных по растворимости в воде или углеводородах и давлению насыщенных паров веществ, а также простота получения величин $\Delta G_{\text{распр}}^{\circ}$ открывают возможность легкой оценки и прогнозирования значений $\Delta G_{\text{окт}}^{\circ}$ для различных классов органических веществ. В свою очередь, знание $\Delta G_{\text{окт}}^{\circ}$ позволит в ряде случаев рассчитывать труднодоступные величины $\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$ (см. табл. 2), а также на основе данных по распределению в системе малополярный органический растворитель–вода оценивать свободные энергии переноса веществ из октана в упомянутый органический растворитель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ben-Naim A., Marcus Y. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 4. P. 2016.
2. Научитель В.В., Галованов И.Б., Волькенштейн М.В. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 1. С. 138.
3. Reagents, Diagnostics, Chemicals. 1992/93. Merck.
4. Справочник по растворимости. Т. I. Кн. 1. М.; Л.: Химия, 1961. 960 с.
5. Лецев С.М., Рахманько Е.М., Онищук В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 8. С. 46.
6. Равновесие жидкость–пар. Справ. под ред. А.М. Богомольного. Л.: Химия, 1987. 336 с.
7. Лецев С.М., Шарамет Н.Ф. // Журн. физ. химии. Т. 66. № 5. С. 1220.
8. Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Т. 1. 1071 с.
9. Tanford Ch. The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes. N.Y., 1973. P. 199.
10. Вредные вещества в промышленности. Справ. Л.: Химия, 1976. Т. 1. 592 с.
11. Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 1. С. 45.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.199:535.34:541.621.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОНФОРМАЦИОННЫХ
РАВНОВЕСИЙ *транс*-1,2-ДИХЛОРЦИКЛОГЕКСАНА
И 1,2-БРОМФТОРЭТАНА В РАСТВОРАХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

© 1993 г. А. А. Столов, Д. И. Камалова, С. А. Смирнов, Д. Г. Гладиков, А. Б. Ремизов

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 01.12.92 г.

Методом ИК-спектроскопии определены разности энтальпий конформаций (ΔH_0) *транс*-1,2-дихлорциклогексана (I) и 1,2-бромфторэтана (II) в серии жидких растворителей и стеклообразных полимерных матриц. Для I определены также разности энтропий конформаций ΔS_0 , а для II величины ΔS_0 найдены с точностью до постоянного слагаемого: отношения интегральных коэффициентов поглощения исследованных ИК-полос. Установлены близкие к линейным зависимости ΔS_0 от ΔH_0 (компенсационный эффект) для жидких растворов I и II. Определены тангенсы угла наклона прямых, которые составляют $(1.4 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ (I) и $(1.1 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (II). Показано, что для соединения I точки, относящиеся к растворам в стеклообразных полимерах, попадают на зависимость ΔS_0 от ΔH_0 , построенную для жидких растворов; для соединения II, напротив, наблюдается выпадение точек из этой зависимости. Результаты объяснены в рамках предложенной ранее модели компенсационного эффекта в термодинамике конформационных равновесий.

При исследовании внутреннего вращения в молекулах важным является учет влияния среды на термодинамические параметры конформационных равновесий [1, 2]. С другой стороны, параметры конформационного равновесия играют большую роль при изучении свойств жидкостей и растворов. В частности, сравнение вычисленных и экспериментальных характеристик конформационных равновесий является своеобразным тестом применимости той или иной модели межмолекулярных взаимодействий [3]. Классическими объектами исследований в данной области стали галогенозамещенные этаны и циклогексаны, а в качестве сред обычно используются органические жидкости [1]. Однако необходимо отметить, что к настоящему времени слабо изучено влияние среды на разности энтропий конформаций ΔS_0 . Эти данные необходимы при анализе компенсационных зависимостей, обнаруженных ранее для конформационных равновесий [4, 5]. Кроме того, представляется интересным рассмотреть в качестве сред полимерные стеклообразные матрицы, поскольку было показано [6], что изучение конформационной подвижности малых молекул (зондов), внедренных в матрицу, может давать информацию о релаксационных переходах в полимере. С помощью подобных зондов возможно также и определение температур стеклования низкомолекулярных соединений [7, 8]. В данной работе представлены результаты ИК-спектроскопического изучения конформационных равновесий *транс*-1,2-дихлорциклогексана (I) и

1,2-бромфторэтана (II) в жидких растворителях и стеклообразных полимерных матрицах.

Ранее разности энтальпий конформаций I определялись методом ИК-спектроскопии в [9] (жидкость) и [10] (растворы и газ). Величины ΔH_0 и ΔS_0 в пропане и CF_2Cl_2 определялись в [4, 5]. В [11, 12] методом ЯМР измерены разности свободных энергий ΔG_0 конформаций I в различных растворителях. Для II по ИК-спектрам определены величины ΔH_0 в жидкости и газе [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I и II синтезировали по методикам [13, 14]. Жидкие растворители ацетон, гексан, ацетонитрил, этилацетат, хлористый бутил очищали и осушали, как описано в [15]. В качестве полимерных матриц использовали полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), полибутилметакрилат (ПБМА), поливинилацетат (ПВА), поливинилбутираль (ПВБ). Все перечисленные полимеры являются стеклообразными при температурах ниже комнатной [16]. Выбор растворителей и матриц определялся наличием окон прозрачности в областях конформационно-чувствительных полос соединений I и II. Концентрации I и II в низко- и высокомолекулярных средах не превышали 4 об. %. В полимерные матрицы соединения I и II вводили из газовой фазы. Равномерного распределения I и II по толщине полимерных пленок ($l \sim 0.05 - 0.01 \text{ мм}$) достигали выдерживанием образцов при комнатной температуре в течение нескольких суток. Время выдер-

жки определяли из учета коэффициентов диффузии в стеклосбразных полимерах [16]. Кроме того, однородность распределения I и II по толщине образца контролировали методом МНПВО.

Инфракрасные спектры регистрировали и обрабатывали с помощью оригинального спектрально-аппаратного комплекса: спектрофотометр "SPECORD M80"–компьютер "Искра-1030". Комплекс позволяет передавать регистрируемые спектры в память компьютера и проводить с ними следующие процедуры: сглаживание, фильтрацию, сложение и вычитание спектров с предварительным нормированием по иной толщине слоя, подсчет интегральных интенсивностей, центров тяжести полос поглощения, подсчет усеченных моментов контуров, численное дифференцирование, разделение сложного контура на два симметричных (метод [17]) и N контуров заданной формы (минимизация суммы квадратов невязок по методу Дэвидона–Флетчера–Пауэлла [18]). Эксперименты проводили в два этапа. Сначала регистрировали и записывали в память компьютера спектры растворов при различных температурах. Затем то же повторялось для чистых растворителей. Далее проводилось вычитание спектров, соответствующих одинаковой температуре.

Разности энтальпий конформаций ΔH_0 определялись по зависимостям $\ln(I_A/I_B)$ от температуры, где I_A и I_B – интегральные интенсивности полос поглощения, относящиеся к конформациям А и В. Это весьма широко распространенный подход, причем его использование основано на предположении независимости от температуры отношения коэффициентов поглощения полос конформаций α_A/α_B . Справедливость этого предположения обычно остается неясной, что снижает ценность получаемых величин ΔH_0 (например, [1, 2]). В данной работе независимость отношения α_A/α_B от температуры подтверждалась экспериментально путем исследований ИК-спектров в области температур, где конформационное равновесие заморозено [5–8].

Для исследования конформационного равновесия I нами были выбраны полосы поглощения 616 и 450 см^{-1} , относящиеся к диаксиальному (aa) и диэкваториальному (ee) конформерам соответственно [9, 14]. Указанные полосы не попадают в окна прозрачности ПВА и ПВБ, поэтому в этих случаях измерения проводились по парам полос 799 (aa) и 514 см^{-1} (ee) – ПВА; 696 (aa) и 736 см^{-1} (ee) – ПВБ. Величины $\ln(I^{616}/I^{450})$ для этих систем определены пересчетом $\ln(I^{799}/I^{514})$ и $\ln(I^{696}/I^{736})$ с использованием коэффициентов поглощения полос, измеренных для чистой жидкости. Определения величин ΔH_0 соединения II проводились по интенсивностям полос 680 и 450 см^{-1} , относящихся к *транс*- (t) и *гош*- (g) конформерам соответственно [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины ΔH_0 соединений I и II приведены в табл. 1, 2. Значения ΔH_0 для I в гептане, CCl_4 , CS_2 и C_6H_6 взяты из [10], в пропане и CF_2H_2 из [4], для жидкого I – из [9]. Остальные величины ΔH_0 получены в настоящей работе.

Согласно современным представлениям, влияние среды на разность энтальпий конформаций представляет сумму вкладов специфического, электростатического, дисперсионного и кавитационного взаимодействий [2]. Последнее представляет собой разность энергий образования полости в среде для помещения туда изучаемых конформеров. Принято считать вклад электростатических взаимодействий доминирующим [1, 2], о чем можно судить, в частности, по корреляции между величинами ΔH_0 и $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$. Такая корреляция имеется в случае соединения I для точек, соответствующих жидкости и жидким раствори-

Таблица 1. Параметры конформационного равновесия *транс*-1,2-дихлорциклогексана в жидкости, растворах и стеклообразных полимерных матрицах

№	Растворитель	ϵ	ΔH_0^{aa-ee} , кал/моль	$\ln(I^{616}/I^{450})$ $T = 298 \text{ K}$	ΔS_0^{aa-ee} , кал/(моль K)
1	Пропан	1.9 ⁽¹⁾	$-485 \pm 20^{(1)}$	2.46	$-0.95 \pm 0.15^{(1)}$
2	Пентан	1.84	$-485 \pm 20^{(2)}$	2.46	$-1.25^{(3)}$
3	Гептан	1.9	$-750^{(4)}$	2.46	$-2.00^{(5)}$
4	CCl_4	2.2	$-580^{(4)}$	2.32	$-1.71^{(5)}$
5	CS_2	2.6	$-200^{(5)}$	1.98	$-1.11^{(3)}$
6	CF_2Cl_2	2.8 ⁽¹⁾	$0 \pm 40^{(1)}$	–	0.65 ± 0.35
7	Бензол	7.5	$430^{(4)}$	1.70	$0.45^{(5)}$
8	Чистая жидкость	10.0	$540 \pm 80^{(6)}$	1.60	$0.63^{(5)}$
9	Ацетон	20.7	940 ± 40	0.94	$0.55^{(3)}$
10	Ацетонитрил	37.4	1040 ± 100	0.81	$0.73^{(5)}$
11	ПС	2.5	120 ± 30	1.54	$-0.91^{(5)}$
12	ПВБ	2.9	200 ± 70	1.53	$-0.76^{(5)}$
13	ПВА	3.2	430 ± 130	1.60	$0.15^{(5)}$
14	ПММА	3.2	490 ± 85	1.18	$-0.48^{(5)}$

(1) Величина взята из [4] и приведена для $T = 167 \text{ K}$.

(2) Приведено значение для раствора в пропане.

(3) Значение найдено по уравнению (1), где величина ΔG_0 измерена методом ЯМР, а величина ΔH_0 найдена методом ИК-спектроскопии.

(4) Величина взята из [10].

(5) Значение найдено по уравнению (2) с использованием значения $\ln(\alpha_A/\alpha_B) = 2.2$. Погрешность определения $\ln(I^{616}/I^{450})$ составляет ± 0.1 .

(6) Величина взята из [9].

Таблица 2. Параметры конформационного равновесия 1,2-бромфторэтана в растворах и стеклообразных матрицах

№	Растворитель	ϵ	ΔH_0^{I-g} , кал/моль	$\ln(I^{680}/I^{450})$ $T = 298 \text{ K}$	$\Delta S_0 + R \ln(\alpha_I/\alpha_B)$, кал/(моль K)
1	Гексан	1.9	-90 ± 150	0.72	1.13
2	Вазелиновое масло	2.0	-80 ± 140	0.68	1.08
3	Этилацетат	6.0	1240 ± 110	-0.60	2.97
4	Хлористый бутил	7.4	620 ± 40	-0.32	1.44
5	Чистая жидкость	16.3	1250 ± 60	-0.91	2.39
6	Ацетон	20.7	1320 ± 200	-0.99	2.46
7	Ацетонитрил	37.4	1070 ± 140	-1.11	1.38
8	ПВБ	2.9	500 ± 100	-0.24	1.20
9	ПБМА	2.8	550 ± 70	-0.47	0.91
10	ПВА	3.2	650 ± 180	-0.90	0.39

Примечание. Средняя ошибка определения $\ln(I^{680}/I^{450})$ составляет ± 0.1 .

телям (рис. 1, $\rho = 0.98$; среднее квадратичное отклонение $S = 140$ кал/моль), а в случае II – для всех точек (рис. 1, $\rho = 0.88$; $S = 260$ кал/моль). Учитывая “бензольный эффект”, мы приняли для этого растворителя $\epsilon = 7.5$.

Следует подчеркнуть, что для соединения I точки, соответствующие стеклообразным полимерам, расположены выше корреляционной прямой, т.е. в полимерах (по сравнению с жидкой средой той же диэлектрической проницаемости) более стабилен *ee*-конформер. В то же время для соединения II точки, соответствующие стеклообразным полимерам, не выделяются из общей зависимости. Это можно объяснить следующим образом. Стеклообразные полимеры обладают большей плотностью по сравнению с моделирующими их низкомолекулярными жидкостями. Следовательно, в полимере большее внутреннее давление, что делает энергетически более выгодным конформер, меньший по объему. Согласно [14, 19], для I меньшим объемом обладает *ee*-конформер, поэтому наблюдаемое нами смещение конформационного равновесия в сторону *ee*-конформации соединения I в полимерных матрицах вызвано, по-видимому, кавитационным взаимодействием. Молекулы II вследствие их малого объема более свободно располагаются в микроструктурах стеклообразных полимеров. Возможно, поэтому кавитационные взаимодействия не дают

заметного вклада в величины ΔH_0 соединения II в полимерных матрицах.

Перейдем к анализу данных по величинам ΔS_0 соединений I и II, которые приведены в табл. 1, 2. Они получены различными путями. Так, для соединения I величины ΔS_0 в растворах пропана и CF_2Cl_2 определены экспериментально совместно с ΔH_0 [4, 5]. Для растворов в пентане, CS_2 и ацетоне величины ΔS_0 найдены из уравнения

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0, \quad (1)$$

причем использованы величины ΔG_0 , измеренные методом ЯМР [11, 12], а величины ΔH_0 – методом ИК-спектроскопии с вариацией температуры (см. табл. 1). Затем мы воспользовались уравнением

$$\ln(I_A/I_B) = \ln(\alpha_A/\alpha_B) - \Delta H_0/RT + \Delta S_0/R. \quad (2)$$

Величины $\ln(I_A/I_B)$ для полос 616 и 450 cm^{-1} при температуре 298 K определены нами и приведены в табл. 1 (для растворов в пропане и пентане они полагались такими же, как и для раствора в гептане). Используя величины $\ln(I_A/I_B)$, ΔH_0 и ΔS_0 (табл. 1), мы нашли значения $\ln(\alpha_A/\alpha_B)$ полос 616 и 450 cm^{-1} для спектров растворов в пропане, пентане, CS_2 и ацетоне. Они оказались равными 2.16; 2.26; 2.20 и 2.30 соответственно, что указывает на слабую зависимость от природы растворителя величины α_A/α_B для исследованных полос I. Наконец, положив далее $\ln(\alpha_A/\alpha_B) = 2.2$, мы рассчитали значения ΔS_0 для указанных растворов и полимерных матриц (табл. 1). В случае соединения II были найдены величины $\Delta S_0 + R \ln(\alpha_A/\alpha_B)$ (табл. 2) с использованием определенных значений ΔH_0 и $\ln(I_A/I_B)$. На рис. 2 представлены зависимости ΔS_0 от ΔH_0 (соединение I) и $\Delta S_0 + R \ln(\alpha_A/\alpha_B)$ от ΔH_0 (соединение II).

Для соединения I наблюдается удовлетворительная корреляция ($\rho = 0.85$), что подтверждает наличие обнаруженного ранее компенсационного эффекта для конформационных равновесий [4, 5]. Отметим, что точки, соответствующие полимерам, не выпадают из общей зависимости. Тангенс угла наклона прямой оказался равным $\Delta\Delta S_0/\Delta\Delta H_0 = (1.4 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Согласно [5], для молекул, конформациям которых соответствует один энергетический минимум на поверхности потенциальной энергии, тангенс угла наклона зависимости ΔS_0 от ΔH_0 определяется выражением:

$$\Delta\Delta S_0^{aa-ee}/\Delta\Delta H_0^{aa-ee} = (mR)/(2\Delta H_{aa-ee}^*), \quad (3)$$

где ΔH_{aa-ee}^* – энтальпия активации перехода *aa-ee*, m – число нормальных координат, изменяющихся при внутреннем вращении. В данном случае, полагая $\Delta H_{aa-ee}^* \approx 13.5$ ккал/моль [5], получим $m \approx 19$.

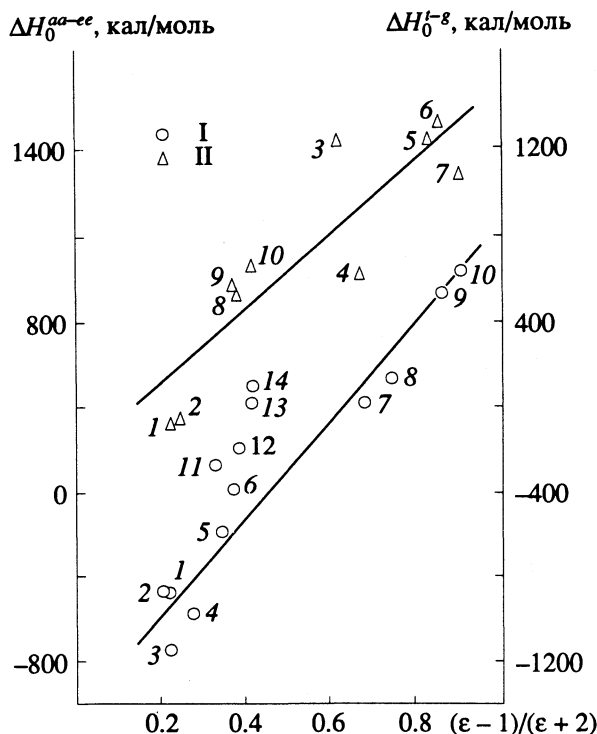


Рис. 1. Корреляция между величинами ΔH_0 и $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ для *транс*-1,2-дихлорциклогексана (I) и 1,2-бромфторэтана (II). Обозначения точек соответствуют номерам в табл. 1 и 2.

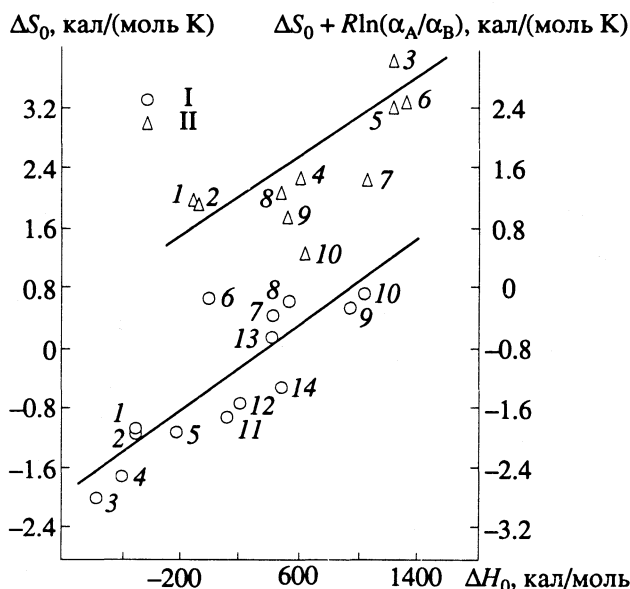


Рис. 2. Зависимости ΔS_0 от ΔH_0 для *транс*-1,2-дихлорциклогексана (I) и $(\Delta S_0 + R \ln(\alpha_A/\alpha_B))$ от ΔH_0 для 1,2-бромфторэтана (II). Обозначения точек соответствуют номерам в табл. 1 и 2.

Для соединения II корреляция между значениями ΔS_0 и ΔH_0 практически отсутствует, если принимать во внимание все экспериментальные точки. Однако, как было указано в [20], в случае двойного вырождения одного из конформеров

(например, для конформационного *транс*-*гош*-равновесия) зависимость ΔS_0 от ΔH_0 должна быть близка к линейной только для жидких растворов.

Можно видеть, что для жидких растворителей (за исключением ацетонитрила) компенсационная зависимость действительно имеет место: $(\Delta \Delta S_0 / \Delta \Delta H_0) = (1.1 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\rho = 0.93$. Выпадение точки ацетонитрила не является следствием ошибки эксперимента (измерения многократно воспроизводились), и вопрос о его причине остается открытым. По тангенсу угла наклона зависимости ΔS_0 от ΔH_0 была проведена оценка значения m (уравнение (3)). Положив для II значение $\Delta H^* \approx 5$ ккал/моль [21], мы получили $m \approx 6$.

Таким образом, изучение влияния среды на термодинамические параметры конформаций I и II позволяет подтвердить предложенную ранее [4, 5] модель компенсационного эффекта для конформационных равновесий в жидких растворах.

Как видно из рис. 2, переход от жидкого растворителя к стеклообразной матрице, происходящий без изменения ΔH_0 , сопровождается уменьшением ΔS_0 : соответствующие точки расположены ниже прямой, проведенной для жидких растворителей. При этом возрастает концентрация *гош*-формы, что может быть связано со спецификой структуры микропустот полимерных матриц, в сольватных оболочках которых располагаются изучаемые конформеры.

Авторы выражают благодарность А.Н. Ведерникову за синтез 1,2-бромфторэтана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрагам Р.Дж., Бретинайдер Е. // Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. 510 с.
2. Самошин В.В., Зефирова Н.С. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 5. С. 521.
3. Симкин Б.Е., Шейхет И.И. // Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия, 1989. 252 с.
4. Ремизов А.Б., Столов А.А., Фишман А.И. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 2909.
5. Fishman A.I., Stolov A.A., Remizov A.B. // Spectrochim. Acta. 1990. V. 46 A. № 7. P. 1037.
6. Згадзай О.Э., Камалова Д.И., Ремизов А.Б. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 1029.
7. Гусева С.Ю., Згадзай О.Э., Ремизов А.Б. и др. // Там же. 1986. Т. 60. № 12. С. 1247.
8. Fishman A.I., Guseva S.Yu., Remizov A.B. et al. // Spectrochim. Acta. 1986. V. 42A. № 11. P. 1247.
9. Ремизов А.Б., Свердлов Л.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1968. Т. 9. № 1. С. 113.
10. Ульянова О.Д., Островский М.К., Пентин Ю.А. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 3/4. С. 1014.
11. Abraham R.J., Loan J.W. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Part II. 1973. № 5. P. 582.

12. *Lemieux R.V., Loan J.W.* // *Can. J. Chem.* 1964. V. 42. № 3. P. 893.
13. *Bermani M.F.El., Jonathan N.* // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. № 1. P. 340.
14. *Klaboe P.* // *Acta Chem. Scand.* 1971. V. 25. № 2. P. 695.
15. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.
16. *Ван Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1989. 252 с.
17. *Михайленко В.И., Кучеренко Б.И., Котов М.В.* // *Журн. прикл. спектроскопии.* 1973. Т. 19. № 2. С. 361.
18. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.
19. *Hortvedt H.T., Klaboe P.* // *Acta Chem. Scand.* 1971. V. 25. № 2. P. 772.
20. *Камалова Д.И., Ремизов А.Б., Столов А.А., Фишман А.И.* // *Журн. физ. химии.* 1990. Т. 64. № 4. С. 893.
21. *Аллен Дж., Фьюстер С.* // *Внутреннее вращение молекул* / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. 510 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

УСЛОВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СВЕРХПРОВОДНИКА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$

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

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

Поступила в редакцию 27.01.93 г.

Последние данные о термодинамических свойствах фаз в системе Y-Ba-Cu-O использованы для расчета стабильных и метастабильных фазовых равновесий с участием сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$. Построена область термодинамической устойчивости этой фазы в координатах состав – температура и парциальное давление кислорода – температура. Результаты термодинамических расчетов сравнены с имеющимися в литературе результатами прямых экспериментальных исследований устойчивости фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$. Оценены термодинамические свойства соединения Y_2BaCuO_5 и твердого раствора $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{8.5+q}$.

Электрофизические свойства высокотемпературных сверхпроводников, наблюдаемые при низких температурах, определяются условиями получения материала при высоких температурах. Поэтому исследование фазовых равновесий и устойчивости сверхпроводников в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода имеет первостепенное значение для получения керамических материалов и пленок с хорошими рабочими характеристиками.

Смысл определения области термодинамической устойчивости вещества заключается в том, что при равновесии в этой области исключены любые непредвиденные изменения его свойств: при фиксированных термодинамических переменных термодинамика гарантирует сохранение равновесного состояния, а также указывает направление и конечный результат для любых изменений в системе. Фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ (123), как и другие фазы, может существовать и действительно существует за пределами указанной термодинамикой равновесной области температур, давлений, составов. Это могут быть только метастабильные или замороженные (лабильные) состояния вещества. В первом случае состояние может сохраняться сколь угодно долго, пока в системе не появится источник энергии активации, необходимой для перехода к устойчивому равновесию. Лабильные же состояния характеризуются столь малыми временами жизни, что свойства системы практически не изменяются за время наблюдения за ней.

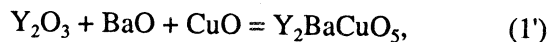
Ранее [1 - 3] нами была определена область термодинамической устойчивости твердого раствора 123 на основании результатов термодинамического изучения системы Y-Ba-Cu-O . Было установлено, в частности, что сверхпроводящая орторомбическая фаза термодинамически неустойчива при любых составах, температурах и пар-

циальных давлениях кислорода. За последние годы появилось много новых экспериментальных данных, позволяющих улучшить набор самосогласованных термодинамических свойств фаз системы Y-Ba-Cu-O и рассчитать области устойчивости сверхпроводников в этой системе с большей надежностью и точностью. В то же время был выполнен ряд новых прямых экспериментальных исследований условий устойчивости сверхпроводника 123 [4 - 7].

В настоящей работе рассчитана область устойчивости фазы 123 на основе последних данных о термодинамике системы Y-Ba-Cu-O . Методика расчетов рассмотрена в наших прежних публикациях [1 - 3]. Результаты термодинамических расчетов сравнены с экспериментом, рассмотрены некоторые возможности их практического применения.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ

Для расчета фазовых равновесий использовались “оптимизированные” нами термодинамические функции сверхпроводников 123, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (124), $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+q}$ (247) и фаз в системе Ba-Cu-O [8 - 10]. Свойства соединения Y_2BaCuO_5 (211) получены из данных табл. 1 для реакции



свойства других фаз были такими же, как и в [11].

Калориметрические данные получены с помощью растворения соединения в концентрированной хлорной [12, 13, 15] или соляной [14, 17] кислотах, в расплавах боратных стекол [16] и методом адиабатической калориметрии [22]. При этом в работах [15, 17] термодинамический цикл включал в себя последовательное растворение разных фаз в одном и том же растворе. Остальные

Таблица 1. Энтальпии и энтропии реакции (1')

T, K	$-\Delta_f H$, кДж/моль	$\Delta_f S$, Дж/(моль K)	Литера- тура
298	$73.9 \pm 9^*$		[12]
298	$53.7 \pm 22^{***}$		[13]
298	78.3		[14]
298	$5.1 \pm 4.9^{**}$		[15]
298	48.6 ± 3		[16]
977	59.2 ± 2.7		[16]
323	76.1 ± 8.4		[17]
713 - 1000	152.47	-25.76	[18]
853 - 1066	72.5	79.3	[19]
1057 - 1247	61.7 ± 2.5	-6.5 ± 2.2	[20]
950 - 1200	24.4	38	[21]
298	$9.0 \pm 4.9^{**}$	3.5 ± 0.3	[6]
298		-4.7	[22]

* Увеличено на 18.1 кДж/моль в связи с исправлением значения теплоты растворения кристаллогидрата хлорной меди, входящей в термохимический цикл (см. [23]).

** Рассчитано по указанным в работе стандартным энтальпиям образования соединения и оксидов из простых веществ.

приведенные в табл. 1 данные получены методом электродвижущих сил. В [20] в качестве мембраны в электрохимическом элементе использовался фторид бария, в [19, 21] – фторид кальция, а в [6, 18] – оксид циркония, стабилизируемый оксидом иттрия. Поскольку оксид циркония может реагировать с фазами, содержащими барий, образуя цирконат бария, в [6] на поверхность мембраны наносился защитный слой из оксидов церия и гадолиния.

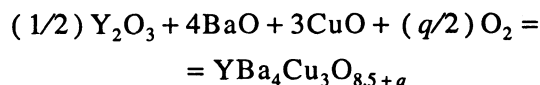
Из табл. 1 видно, что наблюдается значительное расхождение между результатами разных работ, как, впрочем, и в большинстве термодинамических исследований других оксидных керамик. Для получения надежных данных требуется детальный анализ каждой работы с учетом особенностей использованных методик, качества выполненного эксперимента, обработки его результатов и квалификации авторов. За основу были приняты величины энергии Гиббса фазы 211 при 1100 К по данным [20] и ее энтальпии при 298 и 977 К согласно [16]. В результате для интервала $298 \leq T \leq 1300$ К рекомендуется следующая энергия Гиббса образования 211 из оксидов (реакции (1')):

$$\Delta_f G^{\circ x}(\text{Y}_2\text{BaCuO}_5)/R = -5357.6 - 11.924T - 1.804T(1 - \ln T),$$

где R – газовая постоянная.

Фаза $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{8.5+q}$ (143), участвующая в равновесиях с 123, из-за отсутствия необходимых данных рассматривалась нами ранее как индиви-

дуальное соединение с $q = 0$ [1 - 3, 11]. Она имеет кубическую кристаллическую решетку типа перовскита с кислородными вакансиями. В образцах, отожженных на воздухе при 900°C и закаленных в жидком азоте, $q \approx 0$, в то время как при медленном охлаждении до комнатной температуры $q \approx 0.5$ [24]. Изучение электродвижущей силы электрохимического элемента с фазой 143 в рабочем электроде в зависимости от давления кислорода показало, что при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм и $T = 1100$ К значение $q \approx 0.25$ [20]. Из работы [20] следует, что изменение энергии Гиббса при образовании фазы 143 по реакции



при этих условиях составляет -129.1 кДж/моль. Используя приведенные данные и оценив энтропии “граничных компонентов” $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{8.5}$ и $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_9$ твердого раствора по методике, кратко изложенной в [11], мы получили следующие выражения для энтальпии и энтропии фазы $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{8.5+q}$ в интервале $298 \leq T \leq 1300$ К:

$$\Delta_f H^{\circ x}(143)/R = a_0 + 2Aq + 2q(1 - 2q)a_1,$$

$$\begin{aligned} \Delta_f S^{\circ x}(143)/R = b_0 + 2Bq - 2q \ln(2q) - \\ - (1 - 2q) \ln(1 - 2q), \end{aligned}$$

где $A = -5648.6$ К, $B = -5.136$, $a_0 = -16930.7$ К, $a_1 = -347.9$ К, $b_0 = -2.05$, $R = 8.3144$ Дж/(моль К). Из этих уравнений легко получить формулу для определения индекса q при заданных температуре и давлении кислорода p_{O_2} :

$$\begin{aligned} [\ln p_{\text{O}_2}]/4 = \ln [2q/(1 - 2q)] + A/T - \\ - B + (1 - 4q)a_1/T. \end{aligned}$$

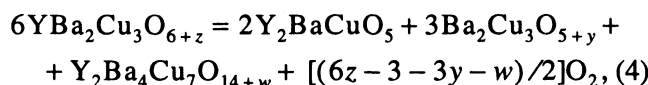
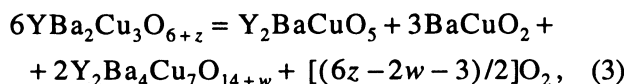
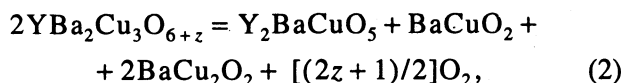
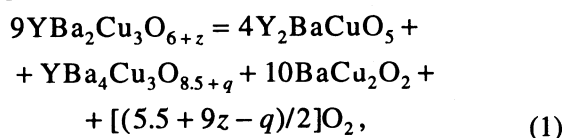
ОБЛАСТЬ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗЫ 123

Рассчитанная фазовая диаграмма твердых растворов кислорода в 123 показана на рис. 1. В отличие от [1 - 3], при расчетах равновесий в данном случае набор возможных фаз системы Y-Ba-Cu-O содержал фазу $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+y}$ вместо $\text{BaCuO}_{2.35}$. Последняя формула, предложенная в работе [25], была, вероятно, ошибочно приписана фазе $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+y}$, существование которой в настоящее время не вызывает сомнений [10].

Зависимости равновесного состава от температуры при постоянном парциальном давлении кислорода изображены длинными пунктирами. Короткий пунктир показывает метастабильные равновесия тетрагональной (*tet*) и орторомбической (*ort*) фаз. В литературе часто отмечается возможность упорядочения вакансий в кислородной подрешетке твердого раствора 123 с образованием ряда соединений при низкой температуре. Они не показаны на рис. 1, так как лежат вне области

термодинамической устойчивости фазы 123 и не существенны для анализа ее поведения при высоких температурах. В то же время из-за отсутствия данных о термодинамических свойствах таких соединений невозможно, к сожалению, рассчитать их метастабильные равновесия с тетрагональной и орторомбической фазами, хотя это, несомненно, представляло бы интерес для разработки методов их получения.

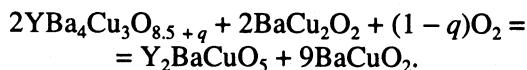
Область термодинамической устойчивости твердого раствора 123 ограничена на рис. 1 толстыми линиями, каждая из которых показывает условия равновесия для одной из следующих реакций распада:



Все линии на рис. 1 рассчитаны с использованием самосогласованного набора термодинамических функций фаз системы Y–Ba–Cu–O за исключением кривой 5, описывающей инконгруэнтное плавление 123. Координаты этой кривой взяты из работы [5].

Линии, соответствующие равновесиям (1) и (2), практически совпадают. Они дважды пересекают друг друга, а расстояние между ними не превышает погрешности расчета, возникающей вследствие неопределенности определения термодинамических свойств фаз. Поэтому нельзя сделать вывод о том, какое именно из этих равновесий в действительности ограничивает устойчивость фазы 123, а какое является метастабильным, на рис. 1 им соответствует одна общая кривая.

Относительная устойчивость продуктов реакций распада (1) и (2) определяется, как легко заметить, условиями равновесия реакции



Эта реакция протекает с поглощением кислорода, так как $q < 1$. Следовательно, если устойчивость фазы 123 ограничивает реакция (2), то при некотором уменьшении давления кислорода и (или) повышении температуры по сравнению с их равновесными значениями продукты реакции (2) будут менее устойчивыми, чем продукты реакции (1).

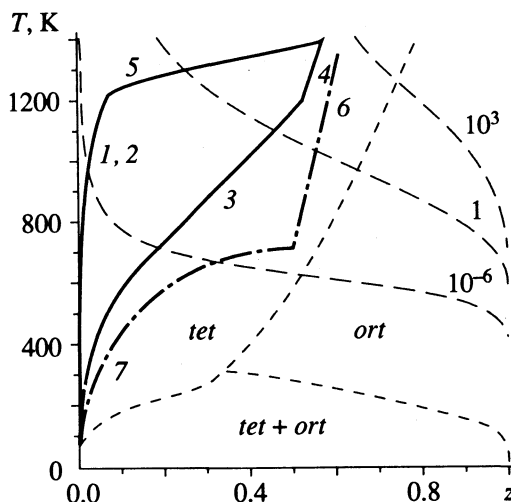
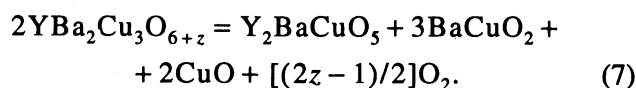
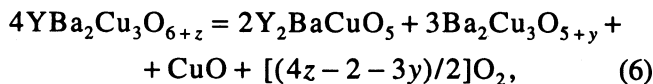


Рис. 1. Состав и область устойчивости твердого раствора $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ (123). Эта фаза термодинамически устойчива между толстыми линиями. Кривые 1 - 7 на рисунке соответствуют реакциям (1) - (7) в тексте. Значения у пунктирных линий - давление O_2 , атм.

Как отмечалось выше, реакции (1) - (5) только ограничивают область устойчивости фазы 123. Вне этой области, т.е. на некотором расстоянии от границ устойчивости, возможны и другие реакции разложения фазы 123. Какие именно реакции будут при этом протекать, зависит не только от их "движущей силы", т.е. энергии Гиббса, но и от кинетики. Так, известно, что образование фаз 124 и 247 при умеренных давлениях кислорода протекает крайне медленно (см., например, [5, 26, 27]). Поэтому представляет интерес определение области устойчивости фазы 123 при дополнительном условии, что соединения 124 и 247 не образуются, например, по кинетическим причинам. В таком случае область устойчивости фазы 123 ограничивают штрихпунктирные линии 6 и 7 на рис. 1, соответствующие метастабильному (в отсутствие фаз 124 и 247) равновесию следующих реакций:



Вполне возможно, что реальное поведение фазы 123 при некоторых условиях, в частности при относительно небольших временах отжига, определяется этими метастабильными состояниями, а не распадом по уравнениям (3) и (4).

На рис. 2 область термодинамической устойчивости фазы 123 показана в других координатах. Тонкой линией изображено метастабильное равновесие орторомбической и тетрагональной фазы, а пунктирами - температурная зависимость равновесного парциального давления

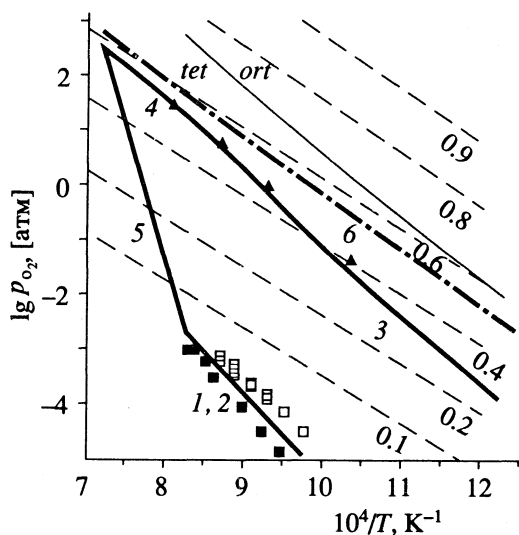


Рис. 2. Область термодинамической устойчивости фазы 123. Линии 1 - 6 на рисунке соответствуют реакциям (1) - (6) в тексте. Фаза 123 устойчива между толстыми линиями. Когда образование фаз 124 и 247 кинетически заторможено, фаза 123 будет устойчива до штрихпунктирной линии. Точки $\blacktriangle$, $\blacksquare$ и $\square$ - экспериментальные данные работ [4, 5, 28] соответственно (данные [28] взяты из графика). У пунктирных линий указаны значения z .

кислорода над твердым раствором $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ постоянного состава. Точками показаны данные прямых экспериментов [4, 5, 28] по изучению устойчивости фазы 123. Результаты наших более ранних расчетов с теоретически оцененными термодинамическими функциями фаз 247 и 124 [1 - 3] качественно не отличаются от показанных на рис. 1, 2.

УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗЫ 123 ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ КИСЛОРОДА

Расчеты показали, что граница области устойчивости фазы 123 со стороны высоких давлений определяется равновесиями (3) и (4). Процесс распада по уравнению (3) подтверждается экспериментами, проведенными при давлениях кислорода выше 100 атм [29]. Обсуждаемая граница исследовалась также с помощью изотермических отжига образцов с последующим их закаливанием и анализом в [4]. Результаты этой работы нанесены на рис. 2 (размер точек примерно соответствует указанной авторами погрешности определения температур и давлений). Как видно из рис. 2, данные [4] хорошо согласуются с рассчитанными кривыми. Однако в продуктах распада фазы 123 авторы [4] не обнаружили фазы 247, и наряду с фазами 211 и $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+y}$ в одном из нескольких изученных образцов они наблюдали

присутствие CuO . Поэтому для интересующей граничной реакции в [4] предложено уравнение

$$4\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z} = 2\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+y} + \text{CuO} + [(4z - 3y - 2)/2]\text{O}_2. \quad (8)$$

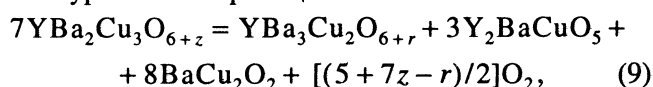
Однако, по сравнению с (3), (4), эта и другие реакции диссоциации фазы 123 имеют более высокие значения энергий Гиббса, поэтому соответствующие им равновесия фаз возможны лишь как метастабильные, и относящиеся к ним кривые на рис. 2, по нашим данным, должны располагаться значительно правее границы равновесного распада 123. Наряду с указанными продуктами распада 123, при повышенных давлениях кислорода наблюдали также другие, не идентифицированные рентгенографически фазы [29].

УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗЫ 123 ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ КИСЛОРОДА

Интерес к исследованию этой границы устойчивости 123 вызван потребностями оптимизации условий получения сверхпроводящих пленок [28]. Есть несколько экспериментальных исследований распада 123 при низких давлениях кислорода и без образования жидкости, существенно различающиеся между собой как равновесными давлениями кислорода, так и предполагаемыми продуктами распада [5 - 7, 28, 30, 31]. Соответствующие данные приведены в табл. 2. В двух последних строках этой таблицы помещены линейные аппроксимации рассчитанных нами кривых равновесий (1) и (2).

Во всех работах, за исключением [5], давление кислорода над равновесной смесью фаз определялось электрохимически с помощью гальванического элемента с мембраной из оксида циркония. При этом в [6] и в некоторых из опытов [30] исследуемый образец непосредственно контактировал с мембраной, в других же методиках - только через газ. Для исключения химического взаимодействия электрода с мембраной в [6] применялась ее защита с помощью другого электролита (см. выше). Эксперименты [5] выполнены методом статической гравиметрии.

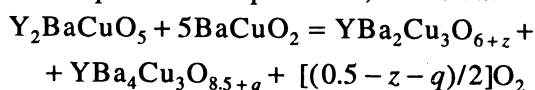
Основой для выбора тех или иных продуктов распада во всех работах служили данные рентгенофазового анализа закаленных смесей фаз после их отжига при определенных условиях. Авторы [5, 28] полагают, что этот процесс описывается уравнением реакции



в которой участвует фаза 132 (в [28] отмечена условность выбора ее состава). Однако в ряде работ показано, что смешанный оксид такого состава, по-видимому, не существует, а фаза с приблизительно соответствующим ему катионным

составом представляет собой оксикарбонат [24, 32 - 34]. Маловероятным является путь распада, предложенный в [31], поскольку фаза 011, по-видимому, не может сосуществовать с Cu_2O : они должны реагировать с образованием 012 [10]. Уравнение реакции (2), найденное в работе [30], соответствует результатам расчета границ устойчивости фазы 123 по термодинамическим данным, хотя, как указывалось выше, альтернативой (2) может быть и процесс (1). Однако численные данные о равновесии (2) в [30] и у нас существенно различаются: полученная в работе [30] кривая располагается далеко внутри обозначенной на рис. 1 и 2 области устойчивости фазы 123.

В работе [5], наряду с термогравиметрическим исследованием разложения фазы 123, реальность процесса (9) доказывалась с помощью синтеза 123 из смеси фаз, расположенных в правой части реакции (9). Эта смесь отжигалась при давлении кислорода несколько большем, чем равновесное давление на границе устойчивости фазы 123, полученной в [5]. При этом на рентгенограммах наблюдались уменьшение интенсивностей рефлексов исходных веществ и их рост для фазы 123. Отсюда авторы сделали вывод о надежности найденных условий и схемы разложения 123. Однако, как отмечено в [5], авторам не удалось получить в рентгенографически чистом виде исходные вещества 132 и 012, использовавшиеся для синтеза 123. Например, вместо соединения 012 применялась смесь фаз 011, 012 и CuO с отношением интенсивностей максимально ярких пиков, равным 5 : 2 : 1 соответственно. Очевидно, что в этом случае возможны другие процессы, приводящие в итоге к образованию фазы 123, такие как



и другие реакции, среди которых и обсуждавшаяся выше реакция (2).

Рассчитанная нами граничная кривая, как видно на рис. 2, располагается между данными [5] и [28] и практически совпадает с [5] при высоких температурах. Заметно выше данных [5] располагаются на рис. 2 экспериментальные кривые работ [6] и [7]. Несмотря на одинаковое уравнение реакции, полученные в [6] и [7] численные значения энтальпии и энтропии этой реакции сильно различаются, как видно из табл. 2.

Из рис. 2 следует, что область устойчивости фазы 123 при понижении парциального давления кислорода смещается в сторону более низких температур. Указанный факт уже использовался для разработки ряда методов синтеза сверхпроводников при низких p_{O_2} . Снижение общего давления, во-первых, позволяет понизить остаточное парциальное давление CO_2 , ускорить разложение BaCO_3 и уменьшить содержание примеси углерода в образце [35 - 38]. Во-вторых, это

Таблица 2. Результаты изучения распада фазы 123 при низком давлении кислорода, аппроксимированные уравнением $p_{\text{O}_2}, \text{ атм} = \exp(A - B/T)$

A	B	T, K	Продукты распада	Литература
23.578	36583	1055 - 1191	132, 211, 012, O_2	[5]
15.542	26259	1023 - 1148	132, 211, 012, O_2	[28]
12.673	21824	773 - 1173	211, 012, 011, O_2	[30]
23.192	32034	1023 - 1273	211, 011, 002, O_2	[31]
16.946	27098	939 - 1118	211, 012, 010, O_2	[6]
24.246	35022	1003 - 1173	211, 012, 010, O_2	[7]
22.386	34542	1000 - 1150	143, 211, 012, O_2	(1)
21.890	33775	1000 - 1150	211, 012, 011, O_2	(2)

Примечание. 132, 211, 012, 011, 002 и 010 – фазы $\text{YBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+z}$, Y_2BaCuO_5 , BaCu_2O_2 , BaCuO_2 , Cu_2O и BaO соответственно. Данные [28] взяты из рисунка.

позволяет понизить температуру отжига и спекания для керамических материалов и использовать более низкую температуру подложек при получении тонких пленок. В результате улучшается морфология пленок и уменьшается вероятность химического взаимодействия с подложкой [39].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами была рассчитана область термодинамической устойчивости фазы 123 и ряд метастабильных фазовых равновесий, представляющих интерес для понимания поведения этой фазы в реальных условиях. Расчет выполнен на основании термодинамических функций фаз, полученных нами ранее, свойств фазы Y_2BaCuO_5 и твердого раствора $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{8.5+q}$, оцененных в данной работе.

Сама по себе область термодинамической устойчивости не может, конечно, прямо указать условия синтеза, необходимые для получения материала с улучшенными свойствами. Свойства конкретного материала зависят не только от его фазового и химического состава, но и от микроструктуры, наличия дефектов и т.д. Тем не менее, полученная информация о стабильных и метастабильных равновесиях позволяет исследователям при поисках новых материалов существенно экономить время и силы, избегая наиболее термодинамически неблагоприятных условий синтеза и обработки материала.

Работа поддержана Научным Советом по проблеме ВТСП и выполнена в рамках проекта № 90428 “Магма” Государственной программы “Высокотемпературная сверхпроводимость”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voronin G.F., Degterov S.A., Skolis Yu.Ya. // Proc. 3rd German-Soviet Bilateral Seminar on High-Temperature Superconductivity. Karlsruhe. October 8 - 12, 1990. P. 562.
2. Degterov S.A., Voronin G.F. // Physica C. 1991. V. 178. P. 213.
3. Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А., Сколис Ю.Я. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 4. С. 899.
4. Williams R.K., Alexander K.B., Brynstad J. et al. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 2. P. 906.
5. Lindemer T.B., Washburn F.A., MacDougall C.S. et al. // Physica C. 1991. V. 178. P. 93.
6. Idemoto Y., Ohyagi I., Fueki K. // Ibid. 1992. V. 199. P. 207.
7. Голиков Ю.И., Янкин А.М., Дубровина И.Н. и др. // Сверхпроводимость. 1991. Т. 4. С. 2229.
8. Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1351.
9. Дегтярев С.А., Воронин Г.Ф. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1355.
10. Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А. // Сверхпроводимость. В печати.
11. Voronin G.F. // Pure and Appl. Chem. 1992. V. 64. № 1. P. 27.
12. Morss L.R., Dorris S.E., Lindemer T.B., Naito N. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1990. V. 27. № 1/2. P. 327.
13. Garson F.H., Raistrick I.D., Ginley D.S., Halloran J.W. // J. Mater. Res. 1991. V. 6. № 5. P. 885.
14. Грунин В.С., Пивоваров М.М., Патрина И.Б. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 1. С. 143.
15. Idemoto Y., Takahashi J., Fueki K. // Physica C. 1992. V. 194. № 1/2. P. 177.
16. Zhou Z., Navrotsky A. // J. Mater. Res. 1992. In press.
17. Matskevich N.I., Titov V.A. // IVth European Conf. on Solid State Chemistry, September 7 - 9, 1992, Dresden, Germany. Book of Abstracts. P. 328.
18. Pankajavalli R., Sreedharan O.M. // J. Mater. Sci. Lett., 1989. V. 8. № 2. P. 225.
19. Azad A.M., Sreedharan O.M. // Supercond. Sci. Technol. 1990. V. 3. P. 159.
20. Сколис Ю.Я., Пашин С.Ф., Киценко С.В. и др. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по химической термодинамике и калориметрии. Красноярск, 24 - 26 сент. 1991. Ч. 1. С. 62.
21. Zhanquo F., Chunlin J., Zhongxian Z. // J. Less-Common Metals. 1990. V. 161. P. 49.
22. Atake T. et al. // Цит. по работе [6].
23. Voronin G.F., Degterov S.A. // Physica C. 1991. V. 176. P. 387.
24. De Leeuw D.M., Mutsaers C.A.H.A., Langereis C. et al. // Ibid. 1988. V. 152. № 1. P. 39.
25. Сколис Ю.Я., Пашин С.Ф., Ковба М.Л. // Сверхпроводимость. 1990. Т. 3. № 12. С. 2792.
26. Genoud J.-Y., Graf T., Triscone G. et al. // Physica C. In press.
27. Zhang W., Osamura K. // Ibid. 1992. V. 190. P. 396.
28. Beyers R., Ahn B.T. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1991. V. 21. P. 335.
29. Karpinski J., Rusiecki S., Kaldis E., Jilek E. // J. Less-Common Metals. 1990. V. 164 - 165. P. 3.
30. Jacob K.T., Mathews T., Hajra J.P. // Mater. Sci. Eng. 1990. V. B7. P. 25.
31. Borowiec K., Przyluski J., Kolbrecka K. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1990. V. 27. P. 333.
32. Abbattista F., Vallino M., Mazza D. // Mater. Chem. Phys. 1989. V. 21. № 5. P. 521.
33. Osamura K., Zhang W. // Z. Metallk. 1991. B. 82. H. 5. S. 408.
34. Greaves C., Slater P.R. // Physica C. 1991. V. 175. P. 172.
35. Uno N., Enomoto N., Tanaka Y., Takami H. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2. 1988. V. 27. P. L1003.
36. Balachandran U., Poeppel R.B., Emerson J.E. et al. // Mater. Lett. 1989. V. 8. P. 454.
37. Grader G.S., Gallagher P.K., Fleming D.A. // Chem. Mater. 1989. V. 1. P. 665.
38. Degterov S.A., Voronin G.F. // Physica C. 1993. V. 208. № 3/4. P. 403.
39. Hase T., Izumi H., Ohata K. et al. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. P. 374.

УДК 536.7:(546.265+546.788)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ГЕКСАКАРБОНИЛОВ
ХРОМА И ВОЛЬФРАМА

© 1993 г. А. К. Баев

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

Поступила в редакцию 10.11.92 г.

С использованием статического метода с мембранным нуль-манометром в атмосфере монооксида углерода измерены давления пара над различными составами системы $\text{Cr}(\text{CO})_6\text{--W}(\text{CO})_6$. Получены величины средней молекулярной массы, указывающие на присутствие в парах комплекса $\text{CrW}(\text{CO})_{12}$. Присутствие в парах комплекса также подтверждено анализом рассчитанных термодинамических свойств.

Гексакарбонилы подгруппы хрома относятся к пространственной группе S_{2v}^9 . Их элементарная ячейка содержит четыре молекулы [1], кристаллы гексакарбониллов характеризуются близкими значениями осей в элементарной ячейке и изоморфизмом. Теплоты сублимации $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ различаются на 5.4 кДж/моль. Эти данные при формальном нуль-валентном состоянии атома металла служили подтверждением правила Сиджвика. Кроме того, значения ΔH° явились основанием для априорного утверждения об идеальности двойной системы карбониллов металлов. Тем не менее исследования плотности пара гексакарбониллов обосновало их способность полимеризоваться в парах [2, 3]. Рассчитанные на основании плотности пара значения термодинамических параметров процесса диссоциации димерных форм однозначно указали на стабильность этих молекул. Применение термодинамического подхода обосновало существование димеризации за счет взаимодействия металл–металл [4]. Результаты изучения двойной системы гексакарбониллов молибдена и вольфрама привели к выводу о значительном взаимодействии, которое приводит к устойчивому в парах комплексу $\text{MoW}(\text{CO})_{12}$ [5, 6]. Замена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ на гексакарбонил хрома увеличивает различие в межатомных расстояниях М–С, М–О и С–О и энергиях атомизации металла, а следовательно, и склонность к образованию связей металл–металл, поэтому в системе $\text{Cr}(\text{CO})_6\text{--W}(\text{CO})_6$ также следует ожидать образования прочного комплекса.

С целью подавления процесса диссоциации гексакарбониллов исследования проведены в присутствии монооксида углерода, что позволило значительно повысить температурную границу диссоциации. Исходные составы кристаллической фазы получены в мембранной камере многократной сублимацией исходных веществ при их совместном присутствии в условиях ненасыщенного пара. Приготовленные кристаллы были однородны и не отличались по составу. Для исследования использован термостат с блоком выравнивания температуры по длине мембранной камеры и регулирующим прибором. Постоянство

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение двойной системы $\text{Cr}(\text{CO})_6\text{--W}(\text{CO})_6$ проведено статическим методом с мембранным нуль-манометром в широком интервале температур, давлений пара и составов конденсированной

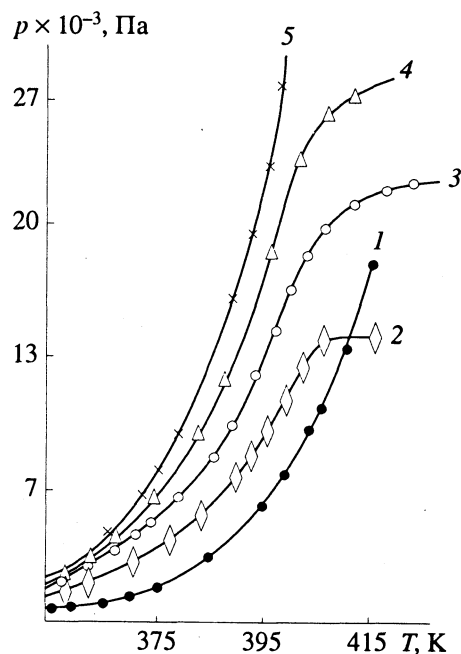


Рис. 1. Температурные зависимости давления насыщенного и ненасыщенного пара системы $\text{Cr}(\text{CO})_6\text{--W}(\text{CO})_6$ при различном составе: 1 – 0, 2 – 26.7, 3 – 50.8, 4 – 58.9, 5 – 100% $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Таблица 1. Значения экспериментальных ($M^э$) и расчетных ($M^р$) молекулярных масс в парах системы $\text{Cr}(\text{CO})_6\text{--W}(\text{CO})_6$

$\text{W}(\text{CO})_6$, мол. %	$M^р$	$M^э$	$\text{W}(\text{CO})_6$, мол. %	$M^р$	$M^э$
14.80	239.57	240.07	59.20	298.12	300.2
24.77	252.7	261.9	59.84	297.96	302.4
40.09	272.9	274.6	78.30	316.7	321.1
49.20	284.9	290.1	83.20	329.7	336.2
57.57	295.9	299.4	88.80	337.1	342.6

температуры поддерживалось с точностью ± 0.7 К. Давление пара измерялось на подъеме и спуске температур при их строгом фиксировании (с точностью ± 0.1 мм рт. ст.). Данные по давлению пара получены для насыщенного и ненасыщенного паров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные давления пара индивидуальных карбониллов хрома и вольфрама в пределах погрешности хорошо согласуются с приведенными в работах [2, 3]. Давление пара над различными составами твердой фазы располагается в последовательности увеличения содержания более труднолетучего карбонила вольфрама (рис. 1). На основании данных по объему мембранной камеры, количеству и составу исходного вещества, а также по давлению ненасыщенного пара и температурам полной сублимации взятых веществ рассчитаны значения средней молекулярной массы изученных составов рассматриваемой системы. Приведенные в табл. 1 значения экспериментально установленной средней молекулярной

массы на ~ 5 - 6 единиц превышают рассчитанные на основании предположения об отсутствии взаимодействия в парах. Отсутствие четких переходов из насыщенного пара в ненасыщенный связано с наличием в парах обратимого процесса фиксации. В ненасыщенном паре с повышением температуры происходит постепенное приближение давления пара и средней молекулярной массы к значениям, рассчитанным в предположении об идеальности системы. Полученные результаты по плотности пара дают основания предположить существование в парах димерных $\text{M}_2(\text{CO})_{12}$ и комплексных молекул $\text{CrW}(\text{CO})_{12}$, содержание которых в парах составляет 2.5 - 3%.

Экспериментально измеренные давления пара для всех изученных составов конденсированной фазы описываются уравнением $\lg p = -A/T + B$, которые использованы для расчета суммарных значений теплот и энтропий процесса сублимации (табл. 2). Полученные данные подчиняются этому уравнению, независимо от состава и количества взятого вещества. Отметим, что при различии летучести $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ любой состав системы при малом его исходном количестве должен обедняться по наиболее легколетучему карбонилу хрома, и измеренные давления пара принципиально не могут описываться полулогарифмической зависимостью.

Однако независимо от исходного состава и количества взятого вещества, давление насыщенного пара описывается указанной зависимостью в широком интервале температур вплоть до полного перехода вещества в пар (рис. 2). Зависимости суммарного давления пара веерообразно расходятся с постепенным изменением угла наклона прямых линий. Следует отметить наличие двух серий линий: одни – расположены около линии, отвечающей давлению пара $\text{W}(\text{CO})_6$ и (до 59.2%

Таблица 2. Энтальпии (кДж/моль), энтропии (Дж/(моль К)) и коэффициенты уравнения $\lg p = -A/T + B$ процесса сублимации различных составов системы $\text{Cr}(\text{CO})_6\text{--W}(\text{CO})_6$

$\text{W}(\text{CO})_6$, мол. %	T , К	ΔH_T°	ΔS_T°	A	B
100	838.1 - 423.1	74.89 ± 1.25	165.7 ± 3.0	3886.0	11.588
88.8	348.1 - 405.1	64.01 ± 1.26	143.5 ± 3.0	3344.3	10.378
83.2	335.3 - 401.1	61.50 ± 1.46	136.0 ± 3.5	3213.1	9.985
73.3	344.9 - 406.2	58.53 ± 0.84	139.9 ± 2.4	3057.9	9.668
59.84	353.1 - 409.1	56.57 ± 1.46	125.6 ± 3.5	2955.2	9.440
59.2	357.9 - 399.5	56.27 ± 0.84	124.8 ± 2.4	2939.9	9.403
57.57	356.9 - 390.4	56.23 ± 0.84	124.8 ± 2.4	2937.7	9.400
49.2	342.3 - 394.5	55.44 ± 1.05	124.4 ± 3.0	2896.2	9.383
40.09	347.1 - 401.1	56.15 ± 0.84	130.54 ± 2.4	2933.3	9.702
24.77	363.1 - 408.1	60.08 ± 1.25	140.01 ± 3.5	3138.8	10.196
14.8	358.6 - 408.1	63.10 ± 1.05	148.3 ± 3.0	3296.2	10.629
0.0	323.1 - 390.9	68.45 ± 1.05	161.9 ± 3.0	3576.0	11.840

$W(CO)_6$), другие – около линии, описывающей давление пара $Cr(CO)_6$. Учитывая, что оба вещества конденсируются с образованием изоморфной структуры, мы должны признать равномерное распределение их друг в друге независимо от их содержания.

Поскольку процесс комплексообразования может иметь место при условии, что полусумма энергий диссоциации димеров карбониллов хрома и вольфрама

$$\frac{1}{2} (D_{Cr_2(CO)_{12}} + D_{W_2(CO)_{12}}) < D_{CrW(CO)_{12}}, \quad (1)$$

то усиление взаимодействия в комплексе $CrW(CO)_{12}$ должно ослабить межмолекулярные взаимодействия со всеми окружающими его молекулами. Как следствие этого процесс перехода в пар такого комплекса будет осуществляться с разрывом менее прочных межмолекулярных взаимодействий, и теплота сублимации должна существенно понизиться и будет минимальной для составов с содержанием, близким к 50 мол. % $W(CO)_6$. Малое содержание в парах димеров и комплекса (2.5 - 3%) свидетельствует о слабом неравенстве (1). Поскольку над твердой фазой парциальные давления молекулярных форм карбонила хрома и вольфрама меньше, чем над индивидуальными соединениями, то процесс диссоциации димеров $M_2(CO)_{12} \rightleftharpoons 2M(CO)_6$ смещается вправо. Сочетание указанных факторов при малом различии в энергиях диссоциации комплекса и димерных форм приводит к тому, что составы конденсированной и паровой фаз мало различаются. Существенное различие в наклонах прямых линий на графике зависимости $\lg p = f(1/T)$ является следствием изменения взаимодействия в конденсированной фазе.

Рассчитанные изотермы давления пара также указали на неидеальность системы и наличие отрицательного отклонения от аддитивности. Представленные на рис. 3 зависимости теплоты и энтропии от состава системы иллюстрируют небольшое различие в перекрестном деструктурирующем влиянии карбониллов хрома и вольфрама на структуру основного по содержанию вещества. Процесс сублимации любого состава сопровождается снижением энтальпии и энтропии до 50% содержания, когда твердая фаза представляет комплекс $CrW(CO)_{12}$. При теплоте и энтропии сублимации соответственно карбонила хрома ($\Delta H_T^\circ = 68.45$ кДж/моль, $\Delta S_T^\circ = 161.9$ Дж/(моль К)) и вольфрама ($\Delta H_T^\circ = 74.90$ кДж/моль, $\Delta S_T^\circ = 165.70$ Дж/(моль К)) те же характеристики для комплекса снижаются до $\Delta H_T^\circ \approx 56.00 \pm 0.90$ кДж/моль и $\Delta S_T^\circ = 126.0 \pm 2.0$ Дж/(моль К). Аддитивные величины

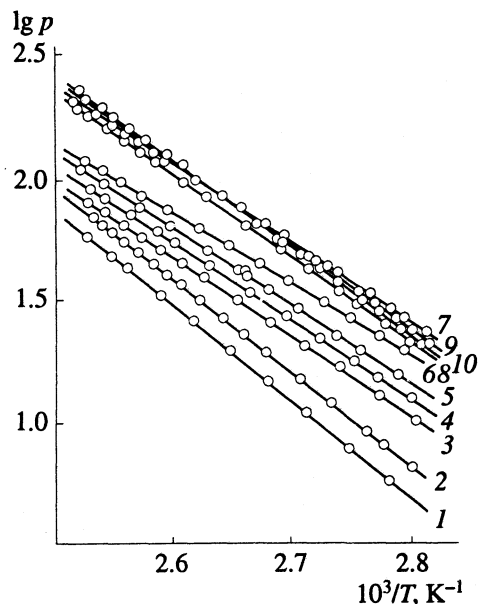


Рис. 2. Зависимости $\lg p$ от $1/T$ для системы $Cr(CO)_6-W(CO)_6$ при различном составе: 1 – 0, 2 – 71.2, 3 – 16.8, 4 – 26.7, 5 – 40.8, 6 – 50.8, 7 – 59.01, 8 – 75.26, 9 – 85.2, 10 – 100% $Cr(CO)_6$.

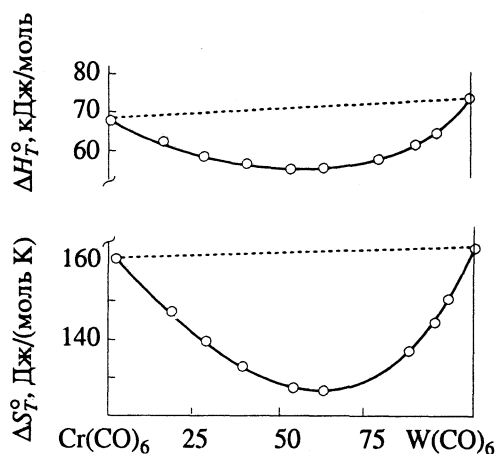


Рис. 3. Зависимости теплоты и энтропии суммарного процесса сублимации от состава системы $Cr(CO)_6-W(CO)_6$.

энтальпии и энтропии соответственно равны 71.7 кДж/моль и 163.3 Дж/(моль К).

Таким образом, процесс сублимации комплекса на 15.7 кДж менее эндотермичен, что обусловлено образованием более прочной связи металл-металл в комплексе $(CO)_6Cr-W(CO)_6$ по сравнению со связями $Cr-Cr$ и $W-W$ в индивидуальных соединениях. Как следствие этого межмолекулярные связи между комплексами резко ослабевают. Если предположить, что по аналогии с гексакарбонилами элементарная ячейка комплекса также содержит четыре молекулы (две $Cr(CO)_6$ и две $W(CO)_6$), тогда его структура

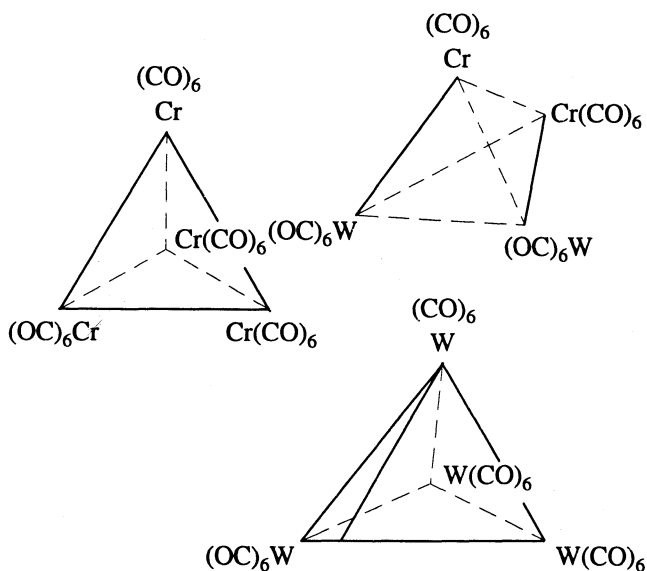


Рис. 4. Структура элементарной ячейки комплекса CrW(CO)_{12} .

будет представлена в виде искаженного тетраэдра с укороченными внутримолекулярными связями Cr–W по сравнению со связями Cr–Cr и W–W и двумя межмолекулярными связями Cr...W. Средняя энергия ослабления связи составляет 3.9 кДж/моль, а энтропийная характеристика снижается на 7.5 Дж/(моль К). Это дает возможность оценить минимальную величину энергии диссоциации Cr–W в комплексе CrW(CO)_{12} , если учесть, что в процессе сублимации Cr(CO)_6 и W(CO)_6 разывается на шесть связей. Таким образом, получаем $D_{\text{Cr–Cr}} = 11.6$ кДж в Cr(CO)_6 и $D_{\text{W–W}} = 12.6$ кДж в W(CO)_6 и соответственно 7.7 и 8.7 кДж в структуре искаженного тетраэдра комплекса.

Энергия каждой из двух межмолекулярных связей Cr...W также не будет превышать предельную энергию диссоциации W–W (8.7 кДж). Тогда энергия разрыва названных четырех связей в процессе сублимации состава конденсированной фазы с содержанием 50% W(CO)_6 составит 32.8 кДж. На разрыв оставшихся двух связей Cr–W в комплексах CrW(CO)_{12} приходится 17.2 кДж или на одну связь 8.6 кДж. Указанная величина предельно занижена, тем более, что в расчетах не учитывались парциальные давления $\text{Cr}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{W}_2(\text{CO})_{12}$ и CrW(CO)_{12} , содержащихся в парах до 3%. Однако эта величина энергии диссоциации связи Cr–W в комплексе в твердой фазе объясняет низкое содержание в парах CrW(CO)_{12} . Кроме того, малое различие в энергиях разрыва всех реализующихся в конденсированной фазе связей металл–металл обуславливает неизменность состава твердой фазы в процессе сублимации однородного кристалла заданного состава системы $\text{Cr(CO)}_6\text{–W(CO)}_6$.

Автор благодарит В.И. Блудилину за тщательное выполнение эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белозерский Н.А. Карбонилы металлов. М.: Металлургиздат, 1958. 372 с.
2. Баев А.К., Белозерский О.Д., Кричская О.Д. // Общая и прикладная химия. Минск, 1970. Вып. 8. С. 267.
3. Баев А.К., Демьянчук В.В. // Там же. 1970. Вып. 2. С. 167.
4. Баев А.К. Структура и энергетика карбониллов металлов. Минск: Вышэйшая школа, 1986. 144 с.
5. Баев А.К., Блудилина В.И., Гайдьм И.Л. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 2. С. 338.
6. Баев А.К., Блудилина В.И. // Всесоюз. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама. Ташкент: ФАН, 1980. С. 15.

УДК 536.77

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ ПОДХОДЕ
К ВЫВОДУ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА
I. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
И УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

© 1993 г. В. В. Бондаренко

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

Поступила в редакцию 15.04.92 г.

Дан вывод изотермического и адиабатического уравнений состояния для любого из агрегатных состояний вещества, отличительной особенностью которого, наряду с неизбежным введением дополнительных предположений, является учет и использование требований и ограничений, налагаемых термодинамикой; для идеального газа полученные уравнения переходят в уравнения Бойля-Мариотта и Пуассона.

Рассмотрены интегральные термодинамические соотношения и указан способ их преобразования, пригодный для построения самых различных приближений. Использованы термодинамические условия аддитивности потенциалов, энтропии и теплоемкостей. На основе учета аддитивности приняты предположения, непосредственно приводящие к искомому уравнению состояния. Рассмотрены простейшие следствия использованного приближения.

Интегральные термодинамические соотношения. Из дифференциальных выражений для термодинамических потенциалов простых систем [1]:

$$dU = TdS - pdV, dF = -SdT - pdV, dG = -SdT + Vdp,$$

$$dH = TdS + Vdp$$

(U – внутренняя энергия, F – свободная энергия Гельмгольца, G – потенциал Гиббса, H – энтальпия, V – объем, S – энтропия, T – абсолютная температура, p – давление), следует, например, что

$$G = - \int_{(p)} SdT + \gamma_p(p) - C = \int_{(T)} Vdp + \gamma_T(T) - C, \quad (1a)$$

$$H = + \int_{(p)} TdS + \chi_p(p) - C = \int_{(S)} Vdp + \chi_S(S) - C. \quad (1б)$$

В скобках под знаком интеграла указаны условия интегрирования, подразумевающие постоянство соответствующего термодинамического параметра. Постоянная интегрирования C должна быть принята одинаковой для всех термодинамических потенциалов, что отражает тривиальный факт произвольности выбора начала отсчета для энергии. Функции от одного параметра, появляющиеся при интегрировании (например γ_p , γ_T , χ_p , χ_S и т.п.), входят в переменные (зависящие от параметров) составляющие потенциалов. Удобно использовать соглашение не выписывать эти произвольные функции в явном виде, считая их включенными в неопределенные интегралы. При

таком соглашении выражения (1) записываются в виде:

$$G + C = - \int_{(p)} SdT = \int_{(T)} Vdp, \quad (1*a)$$

$$H + C = \int_{(p)} TdS = \int_{(S)} Vdp. \quad (1*б)$$

При фактическом проведении интегрирования указанные функции должны, конечно, учитываться и записываться в явном виде. Такое соглашение не приводит к ошибкам и заметно сокращает и упрощает преобразования.

Для преобразования (1) используем очевидные равенства:

$$\int_{(T)} V(\kappa_{TT} - 1)dp = Vk_T + f_T(T), \quad (2a)$$

$$\int_{(S)} V(\kappa_{SS} - 1)dp = Vk_S + f_S(S), \quad (2б)$$

где k_T – изотермический, k_S – адиабатический модули объемной упругости, $\kappa_{TT} = (\partial k_T / \partial p)_T$, $\kappa_{SS} = (\partial k_S / \partial p)_S$, f_T и f_S – произвольные функции от T и S . Используя способ интегрирования по частям в (1*a), находим

$$\begin{aligned} G + C &= \int_{(T)} Vdp = \int_{(T)} \frac{V(\kappa_{TT} - 1)}{\kappa_{TT} - 1} dp = \\ &= \frac{Vk_T}{\kappa_{TT} - 1} + \int_{(T)} \frac{Vk_T k_T^{(2)}}{(\kappa_{TT} - 1)^2} dp, \end{aligned} \quad (3)$$

где $k_T^{(2)} = (\partial^2 k_T / \partial p^2)_T$. Интегрируя по частям левую часть (2а), можно также получить выражение

$$G + C = \frac{V k_T}{\kappa_{1T} - 1} + \frac{1}{\kappa_{1T} - 1} \int (G + C) k_T^{(2)} dp. \quad (4)$$

Аналогичные преобразования можно провести и с выражением (1*б) для энтальпии H . Указанные преобразования представляют некоторый интерес и могут быть использованы для построения различных приближений.

Использование аддитивности потенциалов, энтропии и теплоемкостей. Возможен еще один подход, использующий факт аддитивности термодинамических потенциалов, энтропии и теплоемкостей. В случае гомогенных равновесных систем их аддитивность приводит к пропорциональности этих величин объему. Поэтому, хотя бы просто формально, для переменных составляющих потенциала Гиббса и энтальпии можно записать выражения:

$$G(p, T) + C = V(p, T) k_T(p, T) g(p, T), \quad (5a)$$

$$H(p, S) + C = V(p, S) k_S(p, S) h(p, S), \quad (5b)$$

где $g(p, T)$ и $h(p, S)$ – некоторые безразмерные функции. Дифференцирование выражений (5) по давлению дает

$$(\kappa_{TT} - 1)g + k_T g^{(1)} = 1, \quad (6a)$$

$$(\kappa_{SS} - 1)h + k_S h^{(1)} = 1, \quad (6b)$$

где $g^{(1)} = (\partial g / \partial p)_T$, $h^{(1)} = (\partial h / \partial p)_S$. Из (5а) и (6а) следует выражение, напоминающее (3) и (4):

$$G + C = \frac{V k_T}{\kappa_{TT} - 1} - \frac{V k_T^2 g^{(1)}}{\kappa_{TT} - 1}. \quad (7)$$

Из (5б) и (6б) следует аналогичное выражение для H .

Заметим, что несложные качественные соображения приводят к выводу: $\kappa_{SS} > 1$ и $\kappa_{TT} \geq 1$, причем равенство достигается только в случае идеального газа из невзаимодействующих частиц. Кроме того, при $p \rightarrow \infty$ функции κ_{TT} и κ_{SS} становятся не зависящими от p .

Дифференцируя (5а) по температуре, получим

$$S = -\alpha_T k_T V g \left[1 + \frac{1}{\alpha_T k_T} \left(\frac{\partial k_T}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{\alpha_T g} \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (8)$$

С другой стороны, используем аддитивность энтропии $S = V\sigma$, где σ – энтропия единицы объема. Путем двукратного дифференцирования по давлению можно прийти к выражению:

$$S = -\frac{\alpha_T k_T V}{\kappa_{TT} - 1} \left[1 + \frac{1}{\alpha_T k_T} \left(\frac{\partial k_T}{\partial T} \right)_p + \frac{k_T}{\alpha_T} \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial p^2} \right)_T \right], \quad (8^*)$$

где $\alpha_T = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$ – объемный коэффициент теплового расширения.

Сопоставление (8) и (8*), а также (3), (4) и (7) позволяет предположить, что $g = (\kappa_{TT} - 1)^{-1}$. Аналогичное использование аддитивности теплоемкости C_p приводит к предположению $h = (\kappa_{SS} - 1)^{-1}$. Таким образом, в качестве простейшего хорошего приближения принимается, что

$$g = 1/(\kappa_{TT} - 1), \quad (9a)$$

$$h = 1/(\kappa_{SS} - 1). \quad (9b)$$

Подстановка (9) в (6) приводит к следствиям: $g^{(1)} = 0$; $h^{(1)} = 0$; $k_T^{(2)} = 0$ и $k_S^{(2)} = 0$, а значит, и к линейной зависимости модулей объемной упругости k_T и k_S от давления:

$$k_T(p, T) = k_{T0}(T) + \kappa_{TT}(T)p, \quad (10a)$$

$$k_S(p, S) = k_{S0}(T) + \kappa_{SS}(S)p. \quad (10b)$$

Это дает основание назвать описанное приближение “квазилинейным”¹. В этом приближении выражения для потенциалов G и H имеют вид:

$$G(p, T) = \frac{V(p, T) k_T(p, T)}{\kappa_{TT} - 1} - C, \quad (11a)$$

$$H(p, S) = \frac{V(p, S) k_S(p, S)}{\kappa_{SS} - 1} - C. \quad (11b)$$

Простейшие следствия из линейной зависимости модулей объемной упругости от давления. Несложные вычисления для мысленного эксперимента с равномерным всесторонним растяжением вещества до состояния газа невзаимодействующих частиц (когда значение k_T становится равным нулю) показывают, что величина $V k_T / (\kappa_{TT} - 1)$ может быть отождествлена с теплотой сублимации вещества из данного состояния в состояние идеального газа. Тогда величину

$$\Lambda_{00} = V_{00} k_{00} / (\kappa_0 - 1) \quad (12)$$

(где индексы 0 указывают на то, что рассматривается состояние при $p = 0$ и $T = 0$ К – “нулевое состояние”) естественно отождествить с энергией связи вещества в “нулевом состоянии”. Соотношение (12) напоминает выражение для этой же величины, полученное в теории Грюнайзена с использованием потенциала Ми для описания

¹ Рецензент заметил, что “квазилинейность” по (10), являющаяся здесь следствием (9), может быть более общим предположением, чем (9). Это действительно так. Наиболее общий вид функций g и h , согласующийся с (10), таков:

$$g = \frac{1 + \delta_T(T)/V k_T}{\kappa_{TT} - 1}, \quad h = \frac{1 + \delta_S(S)/V k_S}{\kappa_{SS} - 1}.$$

При этом $g^{(1)} \neq 0$ и $h^{(1)} \neq 0$, а к правым частям соотношений (11) должны быть прибавлены функции $\gamma_T(T)$ и $\chi_S(S)$. Появление этих функций требует дополнительного рассмотрения. Поэтому далее используется только приближение (9).

взаимодействия между частицами твердого тела [2, 3]:

$$\Lambda_{00} = 9V_{00}k_{00}/mn,$$

где m и n – постоянные степенные показатели в потенциале Ми. Аналогичное выражение получается и в теории ионных кристаллов Борна–Майера [4].

Имеет смысл рассмотреть вопрос о выборе постоянной C (т.е. о выборе начала отсчета энергии). В справочниках по термодинамическим свойствам веществ при $T = 0$ К для наиболее устойчивых модификаций химических элементов принимается, что

$$U_{00} = F_{00} = G_{00} = H_{00} = 0.$$

При таком выборе следует положить $C = \Lambda_{00}$ (тем самым для каждого вещества принимается свое начало отсчета). На наш взгляд, логичнее и предпочтительнее принять для всех веществ за начало отсчета энергии одно и то же значение: энергию идеального газа при $T = 0$ К. При этом “стандартизированном” выборе следует принять

$$C = 2\Lambda_{00} = 2V_{00}k_{00}/(\kappa_0 - 1). \quad (13)$$

В таком случае значения термодинамических потенциалов при абсолютном нуле будут равны энергии связи атомов вещества, взятой с обратным знаком.

И, наконец, интегрируя соотношения (10) по давлению, можно получить уравнения состояния, описывающие зависимость объема от давления:

$$V(T, p)k_T(T, p)^{1/\kappa_{TT}(T)} = V_{T,0}(T, 0)k_{T0}(T, 0)^{1/\kappa_{TT}(T)}, \quad (14a)$$

$$V(S, p)k_S(S, p)^{1/\kappa_{SS}(S)} = V_{S,0}(S, 0)k_{S0}(S, 0)^{1/\kappa_{SS}(S)}. \quad (14б)$$

Эти уравнения можно записать также в виде:

$$p = \frac{k_{T0}(T)}{\kappa_{TT}(T)} \left[\left(\frac{V_{T0}(T)}{V(T, p)} \right)^{\kappa_{TT}(T)} - 1 \right], \quad (14*a)$$

$$p = \frac{k_{S0}(S)}{\kappa_{SS}(S)} \left[\left(\frac{V_{S0}(S)}{V(S, p)} \right)^{\kappa_{SS}(S)} - 1 \right] \quad (14*б)$$

(здесь индекс 0 обозначает состояние при $p = 0$ и произвольной температуре). По причинам, связанным с вопросом о приоритете, уравнения (14) мы называем уравнениями Тэйта–Мурнагана [5, 6].

Указанные авторы получили выражения, равносильные уравнениям (14), содержащие эмпирически подбираемые параметры, без явного указания термодинамических условий (т.е. не разделяя изотермическое и адиабатическое уравнения состояния).

Автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность И.П. Базарову за плодотворное обсуждение рассматриваемых вопросов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. шк., 1991. С. 101 - 108.
2. Цянь Сюэ-сень. Физическая механика. М.: Мир, 1965. С. 256.
3. Робертс Дж. Теплота и термодинамика. М.; Л.: ГТТИ, 1965. С. 540.
4. Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Физматгиз, 1963. С. 97 - 99.
5. Tait P.G. Voyage of Challenger Report. L.: H.M. Stationery Office, 1888.
6. Murnaghan F.D. // Amer. J. Math. 1937. V. 59. P. 235.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.77

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ ПОДХОДЕ К ВЫВОДУ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

II. ВЫЧИСЛЕНИЕ СЖИМАЕМОСТИ

© 1993 г. В. В. Бондаренко

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

Поступила в редакцию 15.04.92 г.

Рассмотрены вопросы, связанные с применением уравнений состояния Тэйт–Мурнагана, полученных в квазилинейном приближении.

Связь с уравнениями Бойля–Мариотта и Пуассона. В случае идеального газа, когда $k_T = p$, $k_S = \gamma p$, $\gamma = C_p/C_V = (i+2)/i$ (где C_p – теплоемкость при постоянном давлении, C_V – теплоемкость при постоянном объеме, i – число степеней свободы частиц газа), уравнения Тэйт–Мурнагана [1] переходят в уравнения Бойля–Мариотта и Пуассона:

$$pV = f_T(T), \quad p^{1/\gamma}V = f_S(S).$$

Кроме того, из полученных в [1] выражений с учетом полного уравнения состояния идеального газа $pV = RT$ следует:

$$H = C_p T = \frac{\gamma p V}{\gamma - 1} = \frac{i+2}{2} RT,$$

$$U = C_V T = \frac{pV}{\gamma - 1} = \frac{i}{2} RT, \quad C_p = \frac{i+2}{2} R, \quad C_V = \frac{i}{2} R,$$

где R – универсальная газовая постоянная. Это согласуется с известными результатами. Потенциалы $G(p, T)$ и $F(V, T)$, а также энтропия S для идеального газа при описанном подходе оказываются неопределенными.

О линейной зависимости модулей объемной упругости от давления. Использованное в [1] “квазилинейное” приближение отнюдь не является новым. Мысль о линейной зависимости модулей упругости вещества (в том числе модулей объемной упругости) от давления (а в случае твердых тел даже от напряжения) высказывалась и использовалась неоднократно. Так, просматривая сводку уравнений состояния газов, приведенную в [2], можно найти несколько уравнений, дающих линейную зависимость модулей объемной упругости от давления. Основываясь на довольно скудных данных о сжимаемости воды,

Тэйт в 1888 г. предложил уравнение состояния жидкостей [3]

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{A(T)}{B(T) + p}$$

с положительными параметрами A и B . Поскольку при достаточно низких давлениях $k_T = -V(\partial p/\partial V)_T \approx -V_{T0}(\partial p/\partial V)_T$, то очевидно, что уравнение Тэйт есть, по существу, запись линейной зависимости модуля k_T от давления с $k_{T0} = A(T)^{-1}$. Уравнение Тэйт неоднократно проверялось и выводилось теоретически на основании общих представлений о структуре жидкости. К уравнению Тэйт путем обработки экспериментальных данных Бриджмена пришел и Бачинский [4], записав его в виде:

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{C}{p + K},$$

где C и K – некоторые постоянные. (Поэтому говорить о каком-либо особом уравнении состояния Бачинского [5] не приходится.) Обработывая данные Бриджмена, Корнфельд [6] таким же образом сделал вывод о линейной зависимости модулей объемной упругости газов, жидкостей и твердых тел от давления. То же самое утверждается и в известном курсе физической химии [7].

Развивая теорию конечных деформаций как обобщение теории упругости, Мурнаган [8, 9] нашел уравнение состояния для твердых тел:

$$p = \frac{k_{T0}}{n} \left[\left(\frac{V_{T0}}{V} \right)^n - 1 \right]$$

с эмпирически подбираемым параметром n . Уравнение (14*а) в [1] по виду точно совпадает с уравнением Мурнагана, в теории которого, естественно, не проводится различия между изотермическими и адиабатическими уравнениями состояния. Мурнаган получил свое уравнение, разлагая

энергию деформации в ряд по степеням компонент тензора деформации и сохраняя члены до третьего порядка включительно.

Отдавая должное приоритету Тэйта и Мурнагана, уравнения (14) в [1] названы уравнениями Тэйта–Мурнагана. Объединение их имен содержит и, так сказать, заднюю мысль. При раздельном рассмотрении уравнений Тэйта и Мурнагана дело доходит до курьезов. В периодике встречались и встречаются работы, посвященные “распространению” уравнения Тэйта на твердые тела, а уравнения Мурнагана – на жидкости. Более того, нам встречалась работа, посвященная “сравнению точности” уравнения Тэйта и уравнения Мурнагана при описании экспериментальных данных. Надо полагать, что предлагаемый здесь подход снимает подобные вопросы.

Уравнение Мурнагана стало, пожалуй, наиболее популярным уравнением в физике высоких давлений, где оно широко используется при обработке экспериментальных данных [10]. Андерсон [11] пришел к выводу, что уравнение Мурнагана пригодно для описания экспериментальных данных по сжимаемости твердых тел до давлений, не меньших половины модуля объемной упругости k_{T0} . В [12] упоминается о попытке использовать уравнение Мурнагана для получения термодинамических соотношений (что диаметрально противоположно данной работе). Имеется ряд работ по обобщению и усовершенствованию уравнения Мурнагана, по поводу которых авторы [12] говорят об их бесперспективности (так же как и самого уравнения Мурнагана). Они просто-напросто абсолютизировали известное довольно скептическое и безосновательное высказывание Бриджмена [13] об уравнении Мурнагана. Ни с Бриджменом, ни с авторами [12] в этом нельзя согласиться.

Вычисление производных κ_{TT} и κ_{SS} . Сопоставление с экспериментальными результатами. При практическом использовании уравнений Тэйта–Мурнагана желательно иметь способ вычисления безразмерных производных κ_{TT} и κ_{SS} . До настоящего времени по экспериментальным данным по гидростатическому сжатию веществ подбирались только производная κ_{TT} , причем с очень малой надежностью (ввиду структуры уравнений Тэйта–Мурнагана, где она входит как множитель и как показатель степени). Для вычисления производных κ_{TT} и κ_{SS} по экспериментальным данным для конкретных веществ, получаемым при нормальном давлении $p = 1$ атм и некоторой температуре T , можно предложить следующий метод.

Из выражений (11) предыдущей работы [1] получаем соотношение:

$$TS = \frac{Vk_S}{\kappa_{SS} - 1} - \frac{Vk_T}{\kappa_{TT} - 1}. \quad (1)$$

Второе необходимое соотношение получим из основного соотношения для термодинамических коэффициентов:

$$\frac{1}{k_T} - \frac{1}{k_S} = \alpha_T \alpha_S V, \quad (2)$$

где $\alpha_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \frac{\alpha_T T}{C_p}$. Дифференцируя (2) по температуре и давлению, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha_T k_T^2} \left(\frac{\partial k_T}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{\alpha_S k_S^2} \left(\frac{\partial k_S}{\partial S} \right)_p &= \frac{1}{\alpha_T k_T^2} \left(\frac{\partial k_T}{\partial T} \right)_p - \\ - \frac{1}{\alpha_T k_S^2} \left(\frac{\partial k_S}{\partial T} \right)_p &= -\alpha_T \alpha_S V \left[1 + \frac{1}{\alpha_T^2} \left(\frac{\partial \alpha_T}{\partial T} \right)_p + \right. \\ \left. + \frac{1}{\alpha_S^2} \left(\frac{\partial \alpha_S}{\partial S} \right)_p \right] &= -\alpha_T \alpha_S V \left[1 + \frac{1}{\alpha_T T} + \right. \\ \left. + 2 \frac{1}{\alpha_T^2} \left(\frac{\partial \alpha_T}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{\alpha_T C_p} \left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p \right], \end{aligned} \quad (3a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\kappa_{TT} - 1}{k_T^2} - \frac{\kappa_{SS} - 1}{k_S^2} &= -\alpha_T \alpha_S V \left\{ 3 \frac{1}{\alpha_T k_T^2} \left(\frac{\partial k_T}{\partial T} \right)_p + \right. \\ &+ \left(\frac{2}{k_T} - \frac{1}{k_S} \right) + \alpha_T \alpha_S V \left[2 \frac{1}{\alpha_T^2} \left(\frac{\partial \alpha_T}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{\alpha_S^2} \times \right. \\ &\times \left. \left(\frac{\partial \alpha_S}{\partial S} \right)_p \right] \left. \right\} = -\alpha_T \alpha_S V \left\{ 3 \frac{1}{\alpha_S k_S^2} \left(\frac{\partial k_S}{\partial S} \right)_p + \right. \\ &+ \left(\frac{2}{k_S} - \frac{1}{k_T} \right) - \alpha_T \alpha_S V \left[\frac{1}{\alpha_T^2} \left(\frac{\partial \alpha_T}{\partial T} \right)_p + \right. \\ &\left. + 2 \frac{1}{\alpha_S^2} \left(\frac{\partial \alpha_S}{\partial S} \right)_p \right] \left. \right\}. \end{aligned} \quad (3b)$$

(Очевидно, что введение коэффициента α_S повышает “симметрию” термодинамических соотношений.) Используя экспериментальные значения V_{T0} , S_{T0} , k_{T0} , k_{S0} и $C_p^{(T0)}$ и данные об их зависимости от температуры при $p = 1$ атм ≈ 0 , можно вычислить $\kappa_{TT}(T)$ и $\kappa_{SS}(S)$. После их вычисления, используя справочные данные из термодинамических таблиц для свободной энергии Гиббса G^* и энтальпии H^* , можно также найти значения энергии

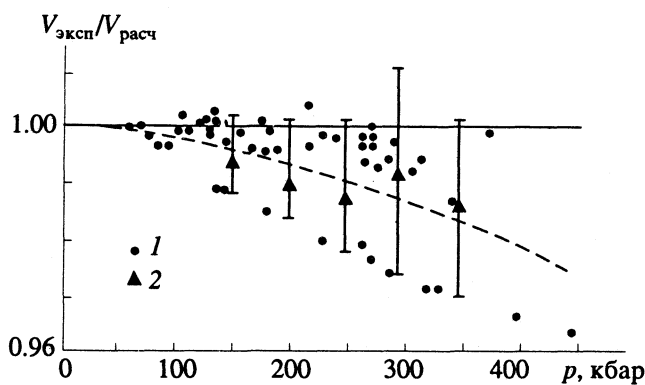


Рис. 1. Сопоставление рассчитанных значений сжимаемости (точки) с экспериментальными, полученными методом гидростатического сжатия для различных веществ: 1 – отдельные точки при $p > 50$ кбар, 2 – средние значения (по 4–6 точкам) при $p > 100$ кбар, вертикальные линии – разброс отдельных точек, пунктир – усредненная кривая отклонений.

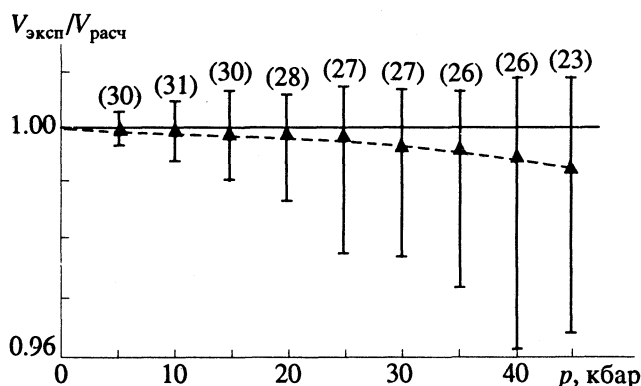


Рис. 2. Сопоставление рассчитанных значений сжимаемости (точки) с экспериментальными, полученными методом гидростатического сжатия: вертикальные линии – разброс отдельных точек (в скобках указано число точек), пунктир – усредненная кривая отклонений.

сублимации вещества из основного (“нулевого”) состояния Λ_{00} и значения k_0 , поскольку из (11) в [1] имеем (при $C = \Lambda_{00}$):

$$\Lambda_{00} = \frac{V_{00}k_{00}}{k_0 - 1} = \frac{V_{T0}k_{T0}}{k_{TT} - 1} - G^*, \quad (4a)$$

$$\Lambda_{00} = \frac{V_{00}k_{00}}{k_0 - 1} = \frac{V_{T0}k_{S0}}{k_{SS} - 1} - H^*. \quad (46)$$

При этом значения V_{00} и k_{00} следует определить или оценить по данным о тепловом расширении и по зависимости какого-либо из модулей объемной упругости от температуры.

После этого можно вычислить кривые сжимаемости $V(p)$ различных конкретных веществ при

$T = 293$ К и сопоставить их с экспериментальными кривыми гидростатического сжатия. На рис. 1 приведены результаты такого сопоставления для более чем 40 твердых веществ до давлений 450 кбар (использовались все оказавшиеся доступными экспериментальные данные разных авторов). На рис. 2 приведены результаты такого же расчета для 26 веществ до 45 кбар по более однородному массиву данных, полученных группой Кеннеди [14]. Горизонтальная линия $V_{\text{эксп}}/V_{\text{расч}} = 1$ соответствовала бы идеальному совпадению экспериментальных данных и результатов расчета. Отклонение полученной усредненной кривой $V_{\text{эксп}}/V_{\text{расч}}$ от этой горизонтали можно рассматривать как некоторую статистическую меру совпадения расчетных и экспериментальных значений сжимаемости твердых тел.

Из рисунков следует, что в среднем расчетные значения объемов систематически несколько превышают их экспериментальные значения (т.е. сжимаемость несколько занижается). В обоих случаях отклонение не превышает в среднем 0.01% на 1 кбар. Систематичность расхождения можно приписать как неадекватности уравнения Мурнагана, так и систематическим ошибкам эксперимента (например, недостаточной надежности шкалы высоких давлений, которая неоднократно пересматривалась). Совпадение вычисленных значений Λ_{00} со значениями, приводимыми в [15], существенно хуже. Но этого следует ожидать по многим причинам: невысокая точность приводимых в [15] значений, сложность состава насыщенных паров веществ, которую невозможно учесть в предлагаемом подходе, и т.д.

Трудности, связанные с использованным приближением. Принципиально более существенной трудностью является обнаружение сравнительно небольшой группы веществ, у которых в некотором интервале давлений, начиная с $p = 0$, наблюдаются значения $k_{TT} < 0$ (стекла, церий, а также по [10] и SnO_2 , Fe_2O_3 и MnO_2). В случае стекол можно указать на неравновесность их состояния. Для церия экспериментальные данные указывают на одновременное сосуществование при обычных условиях сразу трех фаз. Кроме того, Се вообще уникален: на фазовой диаграмме твердого Се наблюдается, по-видимому, критическая точка [16]. На кривых сжимаемости SnO_2 , Fe_2O_3 и MnO_2 по данным [10] наблюдается точка перегиба, существование которой вызывает у нас серьезные сомнения. Скорее всего, имеет место либо излом кривой, либо очень небольшой скачок объема. Кристаллическая структура, а также электронная структура атомов в этих соединениях обладают определенными особенностями (большое число вакантных узлов, переходы атомов металла, как в случае Се, из одного электронного состояния в другое).

Еще одной явной трудностью является следствие из уравнений (14) в [1]. Они приводят для коэффициентов α_T и α_S к выражениям:

$$\alpha_T(p, T) = \alpha_{T0}(T) + \frac{1}{\kappa_{TT}k_{T0}} \frac{dk_{T0}}{dT} -$$

$$- \frac{1}{\kappa_{TT}k_T} \left(\frac{\partial k_T}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{\kappa_{TT}} \frac{dk_{TT}}{dT} \ln \frac{V}{V_{T0}},$$

$$\alpha_S(p, T) = \alpha_{S0}(S) + \frac{1}{\kappa_{SS}k_{S0}} \frac{dk_{S0}}{dS} -$$

$$- \frac{1}{\kappa_{SS}k_S} \left(\frac{\partial k_S}{\partial S} \right)_p - \frac{1}{\kappa_{SS}} \frac{dk_{SS}}{dS} \ln \frac{V}{V_{S0}}.$$

При $p \rightarrow \infty$ имеет место логарифмическая расходимость. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что при достаточно высоких давлениях “квазилинейное” приближение неадекватно.

Отметим, что, используя любое из выражений (4), (6) или (7) из работы [1], можно, конечно, перейти к приближению более высокого порядка и получить уравнения состояния гораздо более сложного вида (впрочем, без существенного повышения их “точности” в практически достижимом интервале давлений).

Наконец, предложенный подход не дает возможности описать зависимость термодинамических величин от температуры. Для этих целей необходимо, очевидно, привлечение модельных представлений статистической физики (что, естественно, исключает получение уравнений, пригодных для описания любого агрегатного состояния). Например, в [17] получена линейная зависимость упругих постоянных кристаллов от давления и от колебательной энергии атомов решетки. Это было использовано в [18] для вычисления зависимости коэффициентов теплового расширения ряда металлов от температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондаренко В.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2405.
2. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1948. С. 43 - 58.
3. Tait P.G. Voyage of Challenger Report. L.: H.M. Stationery Office, 1888.
4. Бачинский А.И. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
5. Путилов К.А. // Исследования по термодинамике. М.: Наука, 1973. С. 120.
6. Корнфельд М. // Успехи физ. наук. 1954. Т. 54. С. 315.
7. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. I, II.
8. Murnaghan F.D. // Amer. J. Math. 1937. V. 59. P. 235.
9. Murnaghan F.D. Finite Deformation of an Elastic Solid. N.Y.: Wiley, 1951.
10. Drickamer H.J., Linch R.W., Clendenen P.L., Perez-Albuerne E.A. Solid State Physics. N.Y.; L.: Acad. Press, 1961. V. 19.
11. Anderson O.L. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 547.
12. Огибалов П.М., Куйко О.И. Очерки по механике высоких параметров. М.: Изд-во МГУ, 1966. С. 200 - 206.
13. Бриджмен П.В. Новейшие работы в области высоких давлений. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. С. 141 - 142.
14. Vaidya S.N., Kennedy J.C. // J. Phys. Chem. Solids. 1971. V. 31. P. 951; 1971. V. 31. P. 2329.
15. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 372 - 374.
16. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. С. 131.
17. Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.; Л.: Физматгиз, 1963.
18. Бондаренко В.В. Труды метрологических институтов СССР. 1969. В. 104 (164). С. 74.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.1:546.65'131

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИХЛОРИДА ГАДОЛИНИЯ

© 1993 г. Д. М. Лаптев, Т. В. Киселева, В. В. Васильев, Д. И. Ощепков

Сибирский металлургический институт, Новокузнецк

Поступила в редакцию 09.04.92 г.

В интервале 490 - 560 К измерена ЭДС гальванической ячейки $-(\text{Pt})\text{Gd}|\text{GdCl}_3||\text{BaCl}_2||\text{MgCl}_2|\text{Mg}(\text{Pt})+$. Из полученных данных по методам II и III законов термодинамики найдены стандартные теплоемкость, энтропия, энтальпия и энергия Гиббса образования трихлорида гадолиния.

Экспериментальные исследования термодинамических свойств трихлорида гадолиния немногочисленны. Авторы работы [1] методом низкотемпературной адиабатической калориметрии в интервале 5 - 350 К определили величины $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)-S^\circ(0)$, $H^\circ(T)-H^\circ(0)$ трихлорида гадолиния. Стандартная энтальпия образования GdCl_3 измерена методом калориметрии растворения в работах [2, 3]. Более поздних переопределений этой величины не было, хотя различие между найденными значениями $\Delta_f H^\circ(T_0)$ (-1025.9 [2] и -1004.5 кДж/моль [3]) выходит за пределы погрешности калориметрического метода ($\sim 0.5\%$). Кроме экспериментальных данных авторов указанных работ, в журнальной и справочной литературе можно встретить не меньше десяти значений каждого из этих свойств, однако все они получены путем оценочных и уточняющих расчетов.

В связи с недостаточной экспериментальной изученностью термодинамических свойств трихлорида гадолиния в настоящей работе произведено определение стандартной теплоемкости в форме полинома Келли, стандартной энтропии и стандартной энтальпии образования GdCl_3 с помощью метода ЭДС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЭДС твердофазной гальванической ячейки



с ЭДС-образующей реакцией



измерили в интервале 480 - 560 К при остаточном давлении в реакторе $(4 - 6) \times 10^{-5}$ Па. Методики приготовления хлоридов металлов и ячейки не отличались от указанных в работе [4]. Опытные данные по ЭДС, полученные в ходе 10 экспериментов длительностью 30 - 36 ч каждый на трех моно-таблетках гальванической ячейки, приведены в табл. 1 и на рисунке, а. Обработка их по МНК

показала, что корреляция величин E и T статистически незначима, так как коэффициенты корреляции опытный и граничный равны соответственно 0.09 и 0.30. Последний при доверительной вероятности $p = 0.95$ и числе степеней свободы $f = 40$ [5].

Обработав данные табл. 1 как равнозначные случайные величины, нашли среднеарифметическое значение и доверительный интервал ЭДС: $\bar{E}(514.7 \text{ К}) = 0.1433 \pm 0.0256 \text{ В}$. Здесь и ниже среднеарифметические значения по рекомендации [6] отнесены к среднегармонической температуре опытных точек, которая в нашем случае равна 514.7 К. По найденной ЭДС вычислили стандартное изменение энергии Гиббса при ЭДС-образующей реакции (1):

$$\Delta_r G^\circ(514.7 \text{ К}) = -82.96 \pm 14.85 \text{ кДж.}$$

Так как по единственному значению $\Delta_r G^\circ$ найти другие термодинамические характеристики ($\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r C_p^\circ$) ЭДС-образующей реакции нельзя, то исходные данные (табл. 1) преобразовывали по формуле

$$R \ln K^\circ(T) = zFE(T)/T, \quad (2)$$

где $R = 8.31441 \text{ Дж/(К моль)}$ [6] – универсальная газовая постоянная, $K^\circ(T)$ – константа равновесия ЭДС-образующей реакции при температуре T , $z = 6$ – число зарядов для реакции (1), $F = 96484.55 \text{ Дж/(В моль)}$ [6] – число Фарадея. Значения функции $R \ln K^\circ(T)$ в зависимости от $1/T$ приведены на рис. 1в. Прямой линии на нем отвечает регрессионное уравнение

$$R \ln K^\circ(T) = (88672 \pm 20622) \cdot T^{-1} - (11.084 \pm 40.084), \quad (3)$$

$r^{\text{оп}} = 0.81$, $r^{\text{гр}} = 0.30$ ($p = 0.95$, $f = 40$) [5]. Здесь статистическая связь между искомыми величинами значима.

Наличие линейной связи между $R \ln K^\circ(T)$ и $1/T$ позволяет принять гипотезу о постоянстве стандартных изменений энтальпий ($\Delta_r H^\circ$) и энтропии

($\Delta_r S^\circ$) в изученном интервале температур и, как следствие, о равенстве нулю стандартного изменения теплоемкости ($\Delta_r C_p^\circ$) при ЭДС-образующей реакции. Из этого также следует, что преобразованные опытные данные в виде уравнения (3) можно обработать по методу II закона термодинамики, для чего в первую очередь необходимо найти изобарическую теплоемкость трихлорида гадолиния.

СТАНДАРТНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ $GdCl_3$

При средней гармонической температуре теплоемкость трихлорида гадолиния вычислили из равенства $\Delta_r C_p^\circ(514.7 \text{ K}) = 0$ по справочным значениям теплоемкости Gd [7], Mg и $MgCl_2$ [8]: $C_p^\circ(GdCl_3, \text{к}, 514.7 \text{ K}) = 104.83 \text{ Дж/(К моль)}$. Коэффициенты температурного полинома Келли нашли по МНК, обработав массив из семи точек – одна наша и шесть из работы [1]. Седьмую точку (при 350 K) опустили ввиду того, что ее учет приводит к заметно большему отклонению расчетной теплоемкости от опытной (~1%), чем без нее. Полученный полином имеет вид (Дж/(К моль)):

$$C_p^\circ(GdCl_3, \text{к}, T) = 98.12 + 17.05 \times 10^{-3} T - 4.77 \times 10^{-5} T^2. \quad (4)$$

Наибольшее относительное отклонение рассчитанных по этому уравнению значений теплоемкости $GdCl_3$ от опытных не превышает 0.15%, что является хорошим приближением. Приращения стандартной энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(T_0)$ и стандартной энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(T_0)$, где $T_0 = 298.15 \text{ K}$, вычисленные с помощью уравнения (2), приведены в табл. 2.

РАСЧЕТ ПО МЕТОДАМ II И III ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ

В этих методах основным является уравнение

$$R \ln K^\circ(T) = -\Delta_r H^\circ(T)/T + \Delta_r S^\circ(T), \quad (5)$$

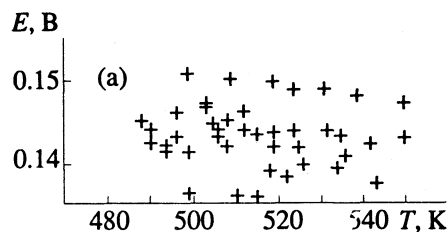
где $\Delta_r H^\circ(T)$ и $\Delta_r S^\circ(T)$ – стандартные изменения энтальпии и энтропии реакции. Из уравнений (3) и (5) найдены стандартные изменения энтальпии и энтропии ЭДС-образующей реакции:

$$\Delta_r H^\circ(514.7 \text{ K}) = -88.67 \pm 20.62 \text{ кДж},$$

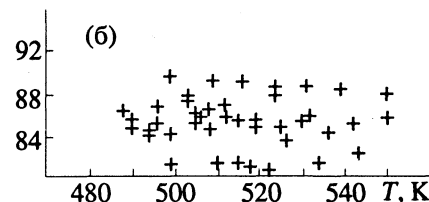
$$\Delta_r S^\circ(514.7 \text{ K}) = -11.08 \pm 40.08 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta_r G^\circ(514.7 \text{ K}) = -82.97 \pm 29.17 \text{ кДж}.$$

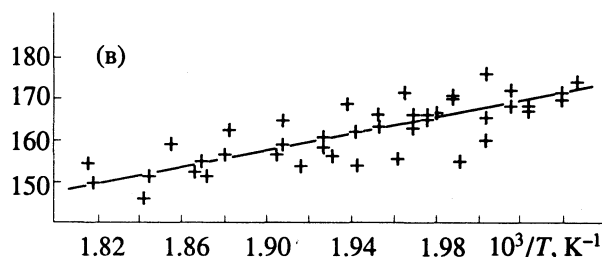
Здесь последняя величина рассчитана по известному выражению $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$, а ее доверительный интервал – по правилу сложения погрешностей. Используя справочные данные для Gd [7], Mg и $MgCl_2$ [8] и данные табл. 2 для $GdCl_3$, перешли от среднегармонической тем-



$-\Delta_r H^\circ(T_0), \text{кДж}$



$R \ln K^\circ(T), \text{Дж/(К моль)}$



Исходные и преобразованные опытные данные по ЭДС гальванической ячейки, а также стандартная энтальпия ЭДС-образующей реакции при $T_0 = 298.15 \text{ K}$ в зависимости от температуры (а, б) и от обратной температуры (в).

пературы (514.7 K) к стандартной температуре (298.15 K):

$$\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K}) = -87.98 \pm 20.65 \text{ кДж},$$

$$\Delta_r S^\circ(298.15 \text{ K}) = -8.90 \pm 40.20 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta_r G^\circ(298.15 \text{ K}) = -85.33 \pm 23.88 \text{ кДж}.$$

По этим характеристикам ЭДС-образующей реакции и термодинамическим свойствам Gd, Mg, $MgCl_2$, Cl_2 [7 - 9] вычислили следующие термодинамические свойства трихлорида гадолиния:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(GdCl_3, \text{к}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -1010.44 \pm 10.38 \text{ кДж/моль}, \\ S^\circ(GdCl_3, \text{к}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= 148.91 \pm 20.15 \text{ Дж/(К моль)}, \\ \Delta_r G^\circ(GdCl_3, \text{к}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -934.86 \pm 12.00 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Расчет по III закону основан на уравнении

$$\Delta_r H^\circ(T) = T[\Delta_r S^\circ(T) - R \ln K^\circ(T)], \quad (6)$$

где все величины имеют прежний смысл. В расчетах использовали стандартные энтропии Gd, Mg,

Таблица 1. Экспериментальные значения ЭДС гальванической ячейки

T, K	E, В	T, K	E, В	T, K	E, В
550	0.1428	536	0.1408	519	0.1435
535	0.1430	508	0.1450	496	0.1460
505	0.1445	512	0.1437	524	0.1435
488	0.1450	534	0.1394	519	0.1421
515	0.1433	506	0.1433	490	0.1439
542	0.1418	494	0.1420	525	0.1418
532	0.1435	518	0.1391	499	0.1414
503	0.1473	490	0.1425	494	0.1416
503	0.1470	506	0.1441	522	0.1383
512	0.1460	550	0.1468	531	0.1485
543	0.1374	516	0.1496	499	0.1506
526	0.1398	509	0.1498	524	0.1485
508	0.1420	539	0.1477	510	0.1363
496	0.1431	499	0.1364	515	0.1361

Таблица 2. Изменения энтропии ($\Delta S = S^\circ(T) - S^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К моль)) и энтальпии ($\Delta H = H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/моль) трихлорида гадолиния в стандартном состоянии от 298.15 K до T

T, K	ΔS	ΔH
400	29.378	10193
500	52.443	20534
600	71.746	31124
514.7	55.281	22091

Таблица 3. Термодинамические свойства (GdCl_3 , к) при $T_0 = 298.15 \text{ K}$

Метод	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S°	C_p°
		Дж/(К моль)	
ЭДС, II закон	1010.44 ± 10.38	148.91 ± 20.15	97.84
ЭДС, III закон	1009.14 ± 1.10	151.42 [1]	97.78 [1]

MgCl_2 из справочников [7, 8] и стандартную энтропию GdCl_3 из работы [1], в которой она определена калориметрически. Найденные по уравнению (6) при температурах опытов (табл. 1) значения стандартного изменения энтальпии при реакции (1) пересчитали на стандартную температуру (298.15 K). Анализ зависимости $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ от температуры (рисунок, б) показал, что опытный коэффициент корреляции $|r^{\text{оп}}| = 0.04$ существенно меньше граничного $r^{\text{гр}} = 0.30$ ($p = 0.95, f = 40$) [5]. Следовательно, в экспериментальных данных систематической ошибки нет. Обработав значения $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ как массив равнозначных случайных величин, нашли среднеарифметичес-

кое значение и его доверительный интервал: $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -85.39 \pm 0.66$ кДж. Отсюда, используя величину $\Delta_f H^\circ(\text{MgCl}_2, \text{к}, 298.15 \text{ K}) = -644.30 \pm 0.70$ кДж/моль [8], вычислили стандартную энтальпию образования трихлорида гадолиния: $\Delta_f H^\circ(\text{GdCl}_3, \text{к}, 298.15 \text{ K}) = -1009.14 \pm \pm 1.10$ кДж/моль. По ней и стандартным энтропиям Gd [7], Cl_2 [9], GdCl_3 [1] определили стандартное изменение энергии Гиббса при образовании трихлорида гадолиния из элементов: $\Delta_f G^\circ(\text{GdCl}_3, \text{к}, 298.15 \text{ K}) = -934.31 \pm 1.21$ кДж/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 3 приведены значения стандартных энтальпии образования, энтропии и теплоемкости GdCl_3 по нашим и литературным данным. Из наших двух значений $\Delta_f H^\circ(\text{GdCl}_3, \text{к}, T_0)$, безусловно, предпочтительнее (как более точное) найденное по III закону термодинамики. Оно не содержит систематической ошибки в отличие от калориметрических значений авторов работ [2, 3], что было отмечено в [4].

Близкие значения (табл. 3) стандартных энтальпии образования и энергии Гиббса трихлорида гадолиния, найденные по методам II и III законов термодинамики, а также хорошее совпадение стандартной энтропии и теплоемкости в методе II закона с таковыми в калориметрическом методе авторов [1] свидетельствуют о правильности и надежности полученных с помощью ЭДС данных о термодинамических свойствах трихлорида гадолиния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sommers J.A., Westrum E.F.* // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 9. P. 1.
2. *Bommer H., Hohmann E.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1941. B. 248. S. 373.
3. *Spedding F.H., Flynn J.P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 1474.
4. *Лаптев Д.М., Киселева Т.В., Васильев В.В.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 6. С. 1472.
5. *Доерфель К.* Статистика в аналитической химии / Пер. с нем. под ред. В.В. Налимова. М.: Мир, 1969. С. 209 - 210.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Т. I. Кн. 1. М.: Наука, 1978. С. 395 - 396.
7. *Barin J., Knacke O., Kubaschewski O.* Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement. Düsseldorf: Springer-Verlag; B. Heidelberg; N.Y.: Stahlaisen, 1977. S. 277.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное изд. в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. 3-е изд. перераб. и расширен. Т. III. Кн. 2. М.: Наука, 1981. С. 259 - 274.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное изд. в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. 3-е изд. перераб. и расширен. Т. I. Кн. 2. М.: Наука, 1978. С. 97.

УДК 542.97:54.731

ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНОЛА В ЦИКЛОГЕКСАНОН
НА МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 1993 г. Н. Л. Басов, В. М. Грязнов, М. М. Ермилова

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

Поступила в редакцию 31.05.93 г.

Проведено исследование реакции гидрирования фенола на мембранных катализаторах из палладиевых сплавов. Показано, что применение мембранных катализаторов позволяет осуществлять одностадийное получение циклогексанона. Выявлено влияние различных способов подачи водорода и соотношения водород/фенол на ход реакции.

Гидрирование фенола представляет интерес, поскольку продуктами реакции в этом случае являются либо циклогексанол (ЦГЛ), либо циклогексанон (ЦГН) и первый может быть использован для дегидрирования во второй, необходимый для производства капролактама. Направление процесса, как правило, определяется составом катализаторов, в качестве которых обычно используют металлы VIII группы [1, 2]. Получение ЦГН прямым гидрированием фенола предпочтительнее, так как позволяет исключить энергоемкую стадию дегидрирования ЦГЛ. Изучение гидрирования фенола в ЦГН в жидкой [3] и паровой [4 - 6] фазах на нанесенных палладиевых катализаторах позволило вывести кинетическое уравнение скорости реакции и предложить механизм реакции.

Высокая активность палладиосодержащих катализаторов в отношении реакции гидрирования фенола дает возможность использовать для получения ЦГН мембранные катализаторы на основе сплавов палладия. При этом гидрирование фенола возможно за счет водорода, образующегося при дегидрировании ЦГЛ или другого вещества на противоположной поверхности проницаемого для водорода мембранного катализатора, а тепло, выделяющееся при гидрировании, снизит потребность в энергии для эндотермической реакции дегидрирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили в цельнометаллической, управляемой с помощью ЭВМ лабораторной установке проточного типа, описанной ранее [7]. Мембранными катализаторами служили фольги толщиной 100 мкм из бинарных сплавов палладия с рутением (9.8 мас. %) и родием (15 мас. %), которые оказались активными в дегидрировании ЦГЛ [8]. Предварительные опыты показали, что тройной сплав палладия с рутением и свинцом не является активным в гидрировании фенола, и в даль-

нейшем этот сплав не использовался. Опыты проводили при атмосферном давлении, в интервале температур от 400 до 500 К и скоростях потока реагентов от 10 до 100 мл/мин. Как видно из рис. 1, с повышением температуры степень превращения фенола падала, что может быть объяснено протеканием обратной реакции. Различие в составе сплавов проявлялось как в активности катализаторов, так и в селективности реакции по ЦГН. Каталитическая активность палладий-рутениеового сплава оказалась выше, чем у сплава палладия с 15 мас. % родия, и селективность первого практически не зависела от температуры, а у второго существенно уменьшалась с увеличением температуры.

Подача водорода к работающей поверхности мембранного катализатора с его противоположной стороны позволила выявить влияние газообразного водорода, присутствующего в зоне реакции, на ход гидрирования фенола. Зависимость степени превращения фенола от соотношения концентраций водорода и фенола в газовом

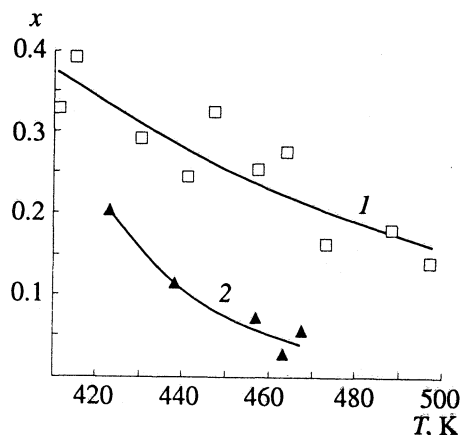


Рис. 1. Зависимости степени превращения фенола от температуры на мембранных катализаторах из сплавов: 1 – Pd–Ru (9.8 мас. %), 2 – Pd–Rh (15 мас. %).

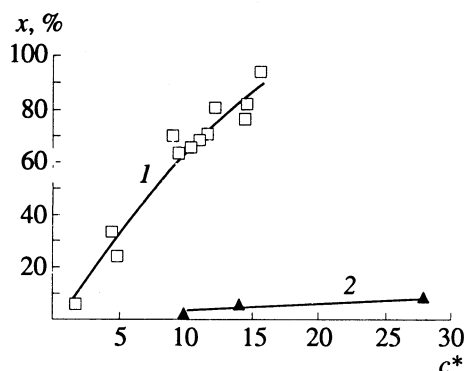


Рис. 2. Зависимости степени превращения фенола от соотношения концентраций водород/фенол ($c^* = c_{\text{водород}}/c_{\text{фенол}}$) на мембранных катализаторах: 1, 2 – см. рис. 1.

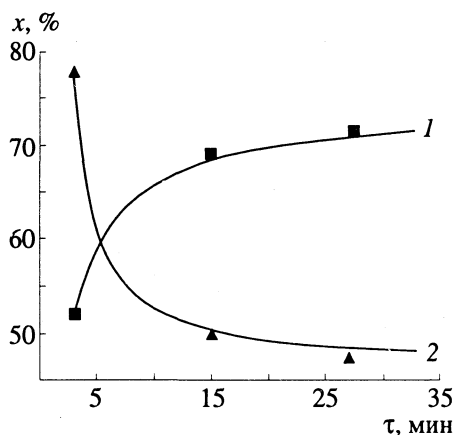


Рис. 3. Изменение степени превращения фенола в ходе проведения опыта (τ – время от начала опыта) при подаче водорода диффузией через мембранный катализатор (1) и при подаче в смеси с парами фенола (2).

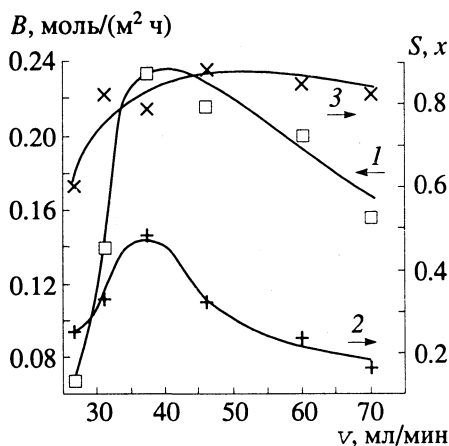


Рис. 4. Выход ЦГН (1), степень превращения фенола (2) и селективность по ЦГН (3) в зависимости от скорости потока в зоне проведения реакции гидрирования.

потоке на выходе из реактора показана на рис. 2. Очевидно, что для полного гидрирования фенола на мембранных катализаторах, так же как и на традиционных гетерогенных катализаторах, требуются значительные избытки водорода. Математическая обработка полученных данных позволила описать зависимость степени превращения от соотношения объемных концентраций водорода и фенола в виде дробно-линейной функции и показать, что для полного превращения фенола на сплаве Pd–Ru (9.8 мас. %) при температуре 440 К и нагрузке по фенолу 0.6 моль/(м² ч) необходимым условием является $c_{\text{водород}}/c_{\text{фенол}} > 22$. Еще большие избытки водорода требуются при гидрировании на сплаве Pd–Rh (15 мас. %). Видимо, присутствие водорода в газовой фазе снижает адсорбционную конкуренцию фенола с молекулами водорода на поверхности катализатора, а подача атомов водорода через мембранный катализатор обеспечивает создание на реакционной поверхности оптимального соотношения поверхностных концентраций фенола и водорода.

Сравнение результатов, полученных на сплаве Pd–Ru (9.8 мас. %) при подаче водорода в смеси с парами фенола и через мембранный катализатор (рис. 3), показывает также, что во втором случае процесс протекает более стабильно, а при подаче водорода в смеси с парами фенола активность катализатора быстро падает. Это различие, так же как и необходимость больших избытков водорода для полного гидрирования фенола, может объясняться конкурентной адсорбцией фенола и водорода на катализаторе. Контакт паров фенола со свободной от водорода поверхностью палладиевого сплава может приводить к слишком прочной адсорбции фенола, которая подавляется при поступлении значительного количества водорода. Если же водород поступает в смеси с парами фенола, то указанный эффект проявляется слабее, так как снижается вероятность доступа молекул водорода к катализатору. Постепенное нарастание поверхностной концентрации прочно адсорбированных молекул фенола снижает активность катализатора. Высокая чувствительность процесса к величине соотношения водород/гидрируемое вещество при проведении реакции на мембранных катализаторах была выявлена ранее и для других реакций [9, 10].

Избыток водорода может быть полезен и для подавления обратной реакции – дегидрирования образующегося ЦГН в фенол, вероятность которой повышается с ростом температуры, о чем свидетельствует ход кривых на рис. 1. С другой стороны, при низких температурах возможно гидрирование ЦГН в циклогексанол. На вероятность такого пути превращения исходного фенола указывают результаты исследования влияния скорости потока на выход ЦГН. Из рис. 4 видно, что кривая зависимости B – выхода ЦГН на катализаторе Pd–Ru (9.8 мас. %) с ростом

скорости потока проходит через максимум, как и кривая зависимости x – степени превращения фенола, а селективность – S с увеличением скорости потока возрастает до практически постоянной величины. Нарастание выхода ЦГН на начальном участке кривой до достижения максимума может быть объяснено уменьшением вероятности гидрирования ЦГН в ЦГЛ по мере уменьшения времени контакта, что и повышает селективность за счет снижения концентрации ЦГЛ в катализате. Снижение выхода ЦГН при дальнейшем уменьшении времени контакта при мало меняющейся селективности, вероятно, связано с ростом концентрации непрореагировавшего фенола. На возможность превращения фенола по схеме



на палладиевых катализаторах указывают и результаты [9], полученные при жидксофазном гидрировании, где было показано, что насыщенная водородом поверхность Pd способна катализировать кетосенольные превращения.

Приведенные результаты показывают, что при подаче водорода через мембранные катализаторы из палладиевых сплавов возможно одностадийное получение циклогексанона из фенола с высокой селективностью и степенью превращения исходного вещества более 0.9.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку этой работы (проект 93-03-5965).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamamoto Haruhiko, Kwan Tokao // Chem. and Pharmac. Bull. 1969. V. 17. № 6. P. 1069.
2. Сокольский Д.В., Козина С.М., Розманова Л.А., Павлюкевич Л.В. // Прикладная и теоретическая химия. Вып. 4. Алма-Ата, 1973. С. 302 - 317.
3. Котова В.Г., Мурзин Д.Ю., Зыскин А.Г., Кулькова Н.В. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 360.
4. Стрелец М.М., Снаговский Ю.С., Борисов В.В., Любарский Г.Д. // Хим. пром-сть. 1968. № 7. С. 567.
5. Gonzalez-Velasco Juan R., Gutierrez-Ortiz Jose I., Gonzalez-Marcos Jose A., Romero A. // React. Kinet. and Catal. Lett. 1986. V. 32. № 2. P. 505.
6. Galvagno S., Donato A., Neri G., Pietropaolo R. // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1991. V. 51. № 2. P. 145.
7. Басов Н.Л., Грязнов В.М., Ермилова М.М. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2185.
8. Басов Н.Л., Грязнов В.М., Ермилова М.М. // Кинетика-4: Всесоюз. конф. по кинетике гетерогенно-каталитических реакций. Ярославль, 1988. Матер. конф. М., 1988. С. 100 - 101.
9. Ермилова М.М. // Металлы и сплавы как мембранные катализаторы. М.: Наука, 1981. С. 101 - 111.
10. Лебедева В.И. // Там же. С. 112 - 119.
11. Котова В.Г., Кулькова Н.В., Темкин М.И. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 1. С. 148.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ОЦЕНКА ЭНЕРГИЙ ДИССОЦИАЦИИ С-Н-СВЯЗЕЙ В УГЛЕВОДОРОДАХ ПО КИНЕТИЧЕСКИМ ДАННЫМ

© 1993 г. Е. Т. Денисов

Российская академия наук, Институт химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 29.09.92 г.

В рамках параболической модели переходного состояния получено уравнение для расчета разности энтальпий двух реакций радикального отрыва по разности энергий активации. С его помощью рассчитаны энергии диссоциации С-Н-связи в углеводородах по кинетическим данным с использованием отношения констант скорости двух радикальных реакций. Получено хорошее согласие результатов расчета друг с другом и с термодимическими данными. Для 30 алкилароматических углеводородов рассчитаны энергии диссоциации α -С-Н-связей.

Параболическая модель переходного состояния позволяет математически связать энергию активации и энтальпию реакции через кинетический параметр br_e , единый для одного класса реакций радикального отрыва [1 - 4]. Эту связь можно использовать, с одной стороны, для оценки энергии активации и анализа факторов, влияющих на реакционную способность молекул и радикалов [3 - 4]. С другой стороны, она открывает возможность оценивать энтальпию реакции по ее кинетическим характеристикам (константа скорости, энергия активации). Энтальпия реакции радикального отрыва равна разности энергий диссоциации рвущейся и образующейся связей. В случае атаки одного радикала на ряд молекул при переходе от одной реакции к другой изменяется только прочность атакуемой связи. Это позволяет оценить по кинетическим данным разность энергий диссоциации атакуемых связей и таким образом построить кинетическую шкалу диссоциации связей для широкого числа соединений. Решению данной проблемы для С-Н-связей углеводородов и посвящена настоящая работа.

В литературе накоплен огромный материал по относительным константам скорости реакций радикального отрыва [5 - 7]. Эти данные легко трансформировать в разности энергий активации. По разности энергий активации в рамках одной реакционной серии можно оценить и разность энтальпий двух реакций. В параболической модели переходное состояние для i -й реакции характеризуется параметром br_e , который связан с энергией активации E_{ei} и энтальпией реакции ΔH_{ei} соотношением [1 - 4]:

$$br_e = \alpha (E_{ei} - \Delta H_{ei})^{1/2} + E_{ei}^{1/2}. \quad (1)$$

Параметры br_e и α характеризуют данную серию. Величина E_{ei} связана с экспериментальной энергией активации E_i соотношением:

$$E_{ei} = E_i + 0.5hLv_i - 0.5RT.$$

Энтальпия реакции $\Delta H_{ei} = D_{ei} - D_{ef}$, а $D_{ei} = D_i + 0.5hLv_i$ и $D_{ef} = D_f + 0.5hLv_f$. Здесь h – постоянная Планка, L – число Авогадро, R – газовая постоянная, v_i , D_i и v_f , D_f – частоты колебаний и энергии диссоциации рвущейся и образующейся связей соответственно. Параметр $b = 1.332 \times 10^8 v_i \mu_i^{1/2}$, μ_i – приведенная масса рвущейся связи, а r_e – расстояние, на которое смещается атакуемый атом в результате элементарного акта. Для одной реакционной серии $br_e \equiv \text{const}$. Поэтому для двух реакций (первой и i -й) одной серии справедливо равенство:

$$\alpha (E_{e1} - \Delta H_{e1})^{1/2} + E_{e1}^{1/2} = \alpha (E_{ei} - \Delta H_{ei})^{1/2} + E_{ei}^{1/2}. \quad (2)$$

Преобразуя равенство (2), в сочетании с (1) получаем формулу для оценки $\Delta \Delta H_{ei}$:

$$\Delta \Delta H_{ei} = 2br_e \alpha^{-2} E_{ei}^{1/2} - (1 - \alpha^2) \alpha^{-2} \Delta E_{ei}, \quad (3)$$

где $\Delta H_{ei} = \Delta H_{ei} - \Delta H_{e1} = \Delta H_i - \Delta H_1$, если $v_i = v_1$ для данной реакционной серии; $\Delta E_{ei} = E_{ei} - E_{e1} = E_i - E_1$, если $v_i = v_1$ и $T_i = T_1$, а $\Delta E_{ei}^{1/2} = E_{ei}^{1/2} - E_{e1}^{1/2}$. Как правило, в одной реакционной серии $D_{ef} = \text{const}$ и поэтому $\Delta \Delta H_e = \Delta \Delta H = D_i - D_1$, что и позволяет вычислить через E_i энергию D_i , опираясь на известную энергию диссоциации D_1 [7].

В ряде случаев величина br_e плавно изменяется с увеличением ΔH_{ei} [1]:

$$br_{ei} = br_{e0} + \beta \Delta H_{ei}^2.$$

При изменении ΔH_e в нешироком диапазоне вклад второго члена незначителен, так что можно принять $br_{ei} = br_{e1}$ с погрешностью, не превышающей ошибку в определении энергии активации. Например, для реакции метильных радикалов с С–Н-связями $\beta = 1.8 \times 10^{-4}$ [1]. При изменении ΔH_e на 24 кДж/моль коэффициент $br_{e0} = 17.06$ меняется всего на 0.1 при погрешности в оценке br_{e0} , равной ± 0.3 (по результатам 10 измерений). Разность энергий активации двух реакций (первой и i -й) нетрудно вычислить через отношение констант скорости k_i и k_1 . Для одной реакционной серии предэкспоненциальные множители можно принять одинаковыми для атаки радикала на одну С–Н-связь и следует учесть только число равноценных атакуемых связей в каждой молекуле (n_i и n_1 соответственно). При таком подходе

$$\Delta E_i = E_i - E_1 = -RT \ln(k_i n_i / k_1 n_1). \quad (4)$$

Оценка $\Delta \Delta H$ в реакциях разных радикалов с С–Н-связями парафиновых углеводородов. В парафиновых углеводородах по своей прочности и реакционной способности отличаются С–Н-связи метильной, метиленовой и метиновой групп. Энергии диссоциации этих связей известны, а по их относительной активности в радикальных реакциях накоплен богатый экспериментальный материал [7]. Поэтому на их примере целесообразно получить и сравнить кинетическую шкалу $\Delta \Delta H$ с термодинамической. При расчете использо-

вались приведенные в табл. 1 параметры для реакций $X^\cdot + RH$ [1–4].

В качестве групп сравнения была взята метиленовая группа ($D_1 = 402.5$ [8] и $D_{e1} = 419.9$). Энергии активации и энергии связи везде приведены в кДж/моль, параметр br_e имеет размерность $(\text{кДж/моль})^{1/2}$. В табл. 2 приведены исходные данные и результаты расчета $\Delta \Delta H$ по формуле (3).

Для разности $D_{RCH_2-H} - D_{R_2CH-H} = \Delta \Delta H$ по совокупности рассчитанных данных получается величина 14.4 ± 3.1 , которая согласуется с литературными данными (15.9 [10] и 15.1 [8]). Для разности $D_{R_2CH-H} - D_{R_3C-H} = \Delta \Delta H$ получается по данным расчета величина 11.5 ± 3.5 , совпадающая с данными справочника (11.1 [10]) и близкая к данным Холмса (10.3 [8]). Таким образом, изложенный метод оценки D по кинетическим данным приводит к результатам, которые хорошо согласуются с полученными другими физическими методами. Погрешность такой оценки (± 3 кДж/моль) невелика и не превышает погрешности измерения D другими методами.

Оценка $\Delta \Delta H$ в реакциях различных радикалов с алкилароматическими углеводородами. Реакции радикального отрыва с участием разнообразных алкилароматических углеводородов широко изучались в различных цепных процессах, таких как полимеризация и окисление. Методом конкурирующих реакций изучены реакции отрыва атома водорода метильным и фенильным радикалами. В то же время для целого ряда таких углеводородов отсутствуют данные по энергии диссоциации С–Н-связей. Поэтому в настоящей работе проведена оценка D для α -С–Н-связей алкилароматических углеводородов по кинетическим измерениям с использованием большого массива данных относительных констант скорости реакций отрыва. В качестве углеводорода сравнения взят толуол R_1H , для которого $D_{R-H} = 368.2$ [10]. В случае реакций пероксильных радикалов с R_1H углеводородом сравнения служил кумол ($D_{R-H} = 347.2$, настоящая работа). Расчет проводился следующим образом. Разность энергий активации реакций $X^\cdot + R_1H$ и $X^\cdot + R_1H$ ($\Delta E_i = E_i - E_1 = E_{ei} - E_{e1}$) вычислялась по формуле (4) из отношения

Таблица 1

$X^\cdot$	D_{ef}	br_e	α	E_{ei}
H $^\cdot$	462.3	16.01	0.90	53.41
CH $_3^\cdot$	455.8	17.28	1.00	57.78
C $_6$ H $_5^\cdot$	481.4	17.15	1.00	46.00
HO $^\cdot$	520.2	13.58	0.79	23.06
(CH $_3$) $_3$ CO $^\cdot$	461.4	13.47	0.80	39.38
(CH $_3$) $_3$ COO $^\cdot$	379.8	14.26	0.81	81.95

Таблица 2

$X^\cdot$	T, K	$2k_{CH_3}/3k_{CH_2}$	ΔE	$\Delta \Delta H$	$2k_{CH}/k_{CH_2}$	$-\Delta E$	$-\Delta \Delta H$	Литература
H $^\cdot$	–	–	4.4	11.0	–	4.6	12.2	[3]
CH $_3^\cdot$	437	0.10	8.4	18.4	8.0	7.55	17.8	[7]
C $_6$ H $_5^\cdot$	333	0.11	6.0	14.9	4.89	4.4	11.3	[7]
HO $^\cdot$	298	0.14	4.89	11.0	6.43	4.6	11.0	[7]
(CH $_3$) $_3$ CO $^\cdot$	313	0.083	6.5	17.2	3.67	3.4	9.7	[7]
(CH $_3$) $_3$ COO $^\cdot$	–	–	13.4	13.9	–	6.7	7.2	[9]

Таблица 3. Расчет $\Delta\Delta H$, кДж/моль = $D_{R_i-H} - D_{R_1-H}$ (R_1H – толуол) через отношение констант скорости реакций $X' + R_iH \longrightarrow XH + R_i$ (X' – радикал со свободной валентностью на углероде)

R_iH	X'	T, K	$\frac{n_1 k_i}{n_1 k_1}$	$-\Delta E$	$-\Delta\Delta H$	Литера- тура
$C_6H_5CH_2CH_3$	CH_3	338	4.14	4.00	10.4	[11]
		353	4.10	-4.10	10.7	[12]
		373	5.40	5.23	13.7	[13]
	$n-C_6H_{13}$	373	6.46	5.78	14.5	[14]
	C_6H_5	333	4.56	4.20	12.3	[7]
	$\sim CH_2CH_2$	403	3.87	4.53	11.2	[6]
		403	4.68	5.17	13.0	[6]
		473	3.41	4.11	10.2	[6]
	$\sim CH_2\dot{C}HC_6H_5$	333	8.28	5.85	11.9	[6]
	$\sim CH_2\dot{C}HC_6H_5$	353	5.37	4.93	10.0	[6]
		373	5.28	5.14	10.4	[6]
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	CH_3	338	12.91	7.19	19.1	[11]
		363	13.19	7.57	20.2	[12]
		373	13.51	8.07	21.5	[13]
	$втор-C_7H_{15}$	373	25.12	10.01	25.8	[14]
	C_6H_5	333	9.67	6.28	18.6	[7]
	$\sim CH_2\dot{C}HC_6H_5$	333	19.68	8.25	16.9	[6]
$(C_6H_5)_2CH_2$	CH_3	353	12.37	7.38	19.6	[12]
	C_6H_5	333	7.67	5.64	16.6	[7]
	$C_6H_5CH_2$	443	20.3	11.09	22.9	[15]
	$\sim CH_2\dot{C}HC_6H_5$	333	25.31	8.95	18.5	[6]
		373	11.72	7.63	15.7	[6]
$(C_6H_5)_3CH$	CH_3	353	66.28	12.31	33.7	[12]
		333	39.0	10.10	30.8	[7]
		443	90.0	16.60	35.0	[15]
	$\sim CH_2\dot{C}HC_6H_5$	333	97.51	12.12	25.2	[6]
		353	59.02	11.97	24.8	[6]
		373	44.58	11.77	24.3	[6]
Индан	CH_3	353	7.57	5.94	15.6	[12]
		338	8.30	5.95	15.7	[11]
Тетралин	CH_3	338	23.01	8.81	23.6	[11]
		353	21.54	9.01	24.2	[12]
		443	20.6	11.12	23.0	[15]
	$C_6H_5CH_2$	443	20.6	11.12	23.0	[15]
	$2-CH_2 = CHCH_2C_6H_4CH_2$	433	29.5	12.18	25.3	[16]
	$(C_6H_5)_2CH\cdot$	548	16.0	12.64	26.3	[17]

Таблица 3. Окончание

R_iH	$X^{\cdot}$	T, K	$\frac{n_1 k_i}{n_i k_1}$	$-\Delta E$	$-\Delta \Delta H$	Литература
μ - $C_6H_{11}C_6H_5$	$CH_3^{\cdot}$	353	13.24	7.58	20.1	[12]
$(C_6H_5CH_2)_2$		353	4.04	4.10	10.7	[11]
	$C_6H_5CH_2^{\cdot}$	443	4.31	5.38	10.9	[15]
$(C_6H_5)_2CHCH_3$	$C_6H_5^{\cdot}$	333	18.0	8.0	24.0	[7]
n - $CH_3C_6H_4CH_3$	$CH_3^{\cdot}$	338	1.19	0.49	1.25	[11]
		353	1.22	0.58	1.5	[12]
	$\sim CH_2CH_2^{\cdot}$	403	0.93	-0.15	-0.4	[6]
		473	0.99	-0.06	-0.1	[6]
n -(CH_3) $_3CC_6H_4CH_3$	$(CH_3)_3C^{\cdot}$	321	1.23	0.55	1.1	[18]
n - $FC_6H_4CH_3$		321	0.98	-0.05	-0.1	[18]
n - $ClC_6H_4CH_3$		321	1.98	1.82	3.7	[18]
m - $ClC_6H_4CH_3$		321	1.45	1.00	2.0	[18]
m -, n - $Cl_2C_6H_3CH_3$		321	2.59	2.54	5.1	[18]
n - $CNC_6H_4CH_3$		321	3.28	3.17	6.4	[18]
n -(CH_3) $_2CHC_6H_4CH(CH_3)_2$	$\sim CH_2\dot{C}HC_6H_5$	333	193.5	14.58	30.5	[6]
α - $CH_3-C_{10}H_7$	$C_6H_5CH_2^{\cdot}$	443	3.74	4.86	9.9	[15]
α - $CH_3CH_2-C_{10}H_7$	$C_6H_5CH_2^{\cdot}$	443	6.25	6.75	13.8	[15]
α - $C_2H_5-C_{10}H_7$	$C_6H_5^{\cdot}$	333	2.56	2.60	7.5	[7]
β - $C_2H_5-C_{10}H_7$		333	3.01	3.04	8.8	[7]
$CH_2=CHCH_2C_6H_5$		333	3.56	3.52	10.2	[7]
β - $C_{10}H_7C(CH_3)=CH_2$	$\sim CH_2\dot{C}HC_6H_5$	353	230.0	16.0	33.6	[6]
		353	18.35	15.3	32.1	[6]
Дигидроантрацен		323	1.84×10^4	26.36	57.5	[6]
		323	4.97×10^4	22.86	49.3	[6]
	$C_6H_5CH_2^{\cdot}$	343	6.93×10^3	24.10	52.2	[15]
9-Гидрофлуорен	$C_6H_5CH_2^{\cdot}$	443	165	18.80	39.9	[15]
	$2-CH_2=CHCH_2C_6H_4CH_2^{\cdot}$	433	78.0	15.68	32.9	[16]
9,10-Дигидрофенантрен		433	55.4	14.45	30.2	[16]
	$C_6H_5CH_2^{\cdot}$	443	63.7	15.30	32.1	[15]
	$(C_6H_5)_2CH^{\cdot}$	548	27.29	15.07	31.6	[17]
1,2-Дигидронафталин	$C_6H_5CH_2^{\cdot}$	443	138.7	18.17	38.5	[15]
1,2-Дигидропирен		443	76.6	16.00	33.6	[15]
Аценафтен		443	26.2	12.03	25.0	[15]
Додекагидротрифенилен		443	10.0	8.48	17.4	[15]
o - $C_6H_5CH_2-C_5H_4N$	$(C_6H_5)_2\dot{C}H$	548	21.42	13.96	29.2	[17]
m - $C_6H_5CH_2-C_5H_4N$		548	15.83	12.58	26.2	[17]
n - $C_6H_5CH_2-C_5H_4N$		548	12.92	11.66	24.2	[17]

Таблица 4. Расчет $\Delta\Delta H$, кДж/моль = $D_{R_i-H} - D_{R_1-H}$ для ряда углеводородов (R_1H – толуол) через отношение констант скорости реакций R_iH с $(CH_3)_3CO^\bullet$ [5]

R_iH	T, K	$\frac{n_1 k_i}{k_1 n_i}$	ΔE	$-\Delta\Delta H$	R_iH	T, K	$\frac{n_1 k_i}{k_1 n_i}$	ΔE	$-\Delta\Delta H$
$C_6H_5CH_2CH_3$	383	3.90	4.33	14.8	$\beta-C_6H_5C_{10}H_7$	408	1.36	1.04	35
	408	2.18	2.64	8.9	$CH_2=CHCH_2CH_3$	313	6.01	4.66	16.0
$n-C_6H_5CH_2CH_3$	408	1.09	-0.29	1.0	$CH_2=CHCH(CH_3)_2$	313	17.42	7.43	26.4
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	383	9.30	7.10	25.0	$CH_2=C(CH_3)_2$	313	1.20	0.47	1.5
	408	6.41	6.30	22.0	<i>цис</i> - $CH_3CH=CHCH_3$	313	1.41	0.88	1.5
$C_6H_5(CH_2)_3CH_3$	408	4.57	5.15	17.8	<i>транс</i> - $CH_3CH=CHCH_3$	313	1.33	0.74	2.4
$(C_6H_5)_2CH_2$	408	4.16	4.84	16.7	$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	313	4.25	3.76	12.8
<i>цикло</i> - $C_5H_9C_6H_5$	408	20.3	10.21	37.3	<i>цис</i> - $CH_3CH=CHCH_2CH_3$	313	9.15	5.76	20.0
Тетралин	408	11.15	8.18	29.2	<i>транс</i> - $CH_3CH=CHCH_2CH_3$	313	9.45	5.84	20.3
	408	10.23	7.89	28.1	<i>цикло</i> - C_5H_8	313	3.45	3.22	10.9
$\alpha-C_6H_5C_{10}H_7$	408	2.32	2.72	9.2					

Таблица 5. Оценка $\Delta\Delta H$, кДж/моль = $D_{R_i-H} - D_{R_1-H}$ (R_1H – кумол) через отношение констант скорости реакций пероксильных радикалов

R_iH	$RO_2^\bullet$	T, K	$\frac{n_1 k_i}{k_1 n_i}$	ΔE	$\Delta\Delta H$	Литература
$C_6H_5CH_2CH_3$	$C_6H_5C(CH_3)_2OO^\bullet$	348	0.28	3.71	10.2	[19]
	$(CH_3)_3COO^\bullet$	303	0.62	2.93	8.1	[9]
$C_6H_5CH_2CH_2CH_3$		348	0.18	4.96	13.5	[19]
		333	0.18	4.77	13.0	[20]
$C_6H_5(CH_2)_3CH_3$		348	0.21	4.47	12.2	[19]
		333	0.26	3.70	10.1	[20]
$C_6H_5CH(CH_3)CH_2CH_3$		348	0.33	3.48	9.5	[20]
		348	0.21	4.47	12.2	[19]
$n-C_6H_5CH_2CH_3$		348	0.13	5.81	15.7	[20]
$m-C_6H_5CH_2CH_3$		348	0.107	6.1	17.4	[20]
$(CH_3)_6C_6$		348	0.10	6.66	17.9	[20]
$(C_6H_5)_2CHCH_3$		348	5.55	-5.01	-14.5	[20]
<i>цикло</i> - $C_5H_9C_6H_5$		333	10.0	-6.37	-18.7	[20]
	<i>цикло</i> - $C_5H_8(OO^\bullet)C_6H_5$	333	4.01	-3.84	-11.1	[20]
	$C_6H_5C(CH_3)_2OO^\bullet$	348	2.45	-2.59	-7.4	[19]
<i>цикло</i> - $C_6H_{11}C_6H_5$		348	0.617	1.40	3.9	[19]
		348	0.714	0.97	2.7	[20]
	<i>цикло</i> - $C_6H_{10}(OO^\bullet)C_6H_5$	333	0.750	0.79	2.2	[20]
<i>цикло</i> - $C_4H_7C_6H_5$	$C_6H_5(CH_3)_2COO^\bullet$	348	0.62	1.40	3.9	[19]
<i>цикло</i> - $C_7H_{13}C_6H_5$		348	1.15	-0.40	-1.1	[19]
<i>цикло</i> - $C_8H_{15}C_6H_5$		348	1.47	1.11	3.1	[19]
Тетралин	$C_6H_5(CH_3)_2COO^\bullet$	303	2.27	-2.08	-5.9	[20]
	$C_{10}H_{11}OO^\bullet$	303	2.08	-1.85	-5.2	[20]
	$C_6H_5(CH_3)_2COO^\bullet$	353	1.92	-1.92	-5.5	[20]
		359	1.30	-0.78	-2.2	[19]
	$(CH_3)_3COO^\bullet$	303	0.78	0.62	1.7	[9]

Таблица 6

X·	R ₁ H	α	br _e	E _{c1}
(CH ₃) ₃ CO·	C ₆ H ₅ CH ₃	0.80	14.00	32.30
RO ₂ ·	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	0.81	14.55	44.32

Таблица 7. Энергии разрыва С–Н-связей по кинетическим и термодинамическим [10, 21] данным (кДж/моль)

Связь	D	n
C ₆ H ₅ (CH ₃)CH–H	356.6 ± 1.8 (357.3)	15
C ₆ H ₅ (R)CH–H	359.4 ± 1.5	5
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ C–H	347.2 ± 3.2 (353.1)	8
n-(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ C–H	338.5	1
n-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ –H	362.9	1
m-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ –H	364.6	1
n-(CH ₃) ₃ CC ₆ H ₄ CH ₂ –H	367.2	1
n-FC ₆ H ₄ CH ₂ –H	368.3	1
n-ClC ₆ H ₄ CH ₂ –H	364.5	1
m-ClC ₆ H ₄ CH ₂ –H	366.2	1
m-, n-Cl ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ –H	363.1	1
n-CNC ₆ H ₄ CH ₂ –H	361.8	1
цикло-(CH ₂) ₅ C–HC ₆ H ₅	349.6 ± 1.2	4
(C ₆ H ₅) ₂ CH–H	350.0 ± 2.6 (351.5)	5
(C ₆ H ₅) ₃ C–H	339.2 ± 4.4	6
C ₆ H ₅ CH–HCH ₂ C ₆ H ₅	357.4 ± 0.1	2
(C ₆ H ₅) ₂ C–H(CH ₃)	344.2 (338.9)	1
Индан, α-C–H	352.6 ± 0.1	2
Тетралин, α-C–H	342.8 ± 2.1	12
Дигидроантрацен, 9,10-C–H	315.2 ± 4.1 (315.1)	3
9-Гидрофлуорен, 9-C–H	331.8 ± 2.9	2
9,10-Дигидрофлуорен, 9,10-C–H	336.9 ± 0.8	3
Аценафтен, 1,2-C–H	343.2	1
1,2-Дигидропирен, 1,2-C–H	334.6	1
1,2-Дигидронафталин, 1,2-C–H	329.7	1
α-CH ₃ C ₁₀ H ₇ , α-C–H	358.3	1
α-CH ₃ CH ₂ C ₁₀ H ₇ , α-C–H	357.6 ± 5.0	2
o-C ₆ H ₅ CH ₂ –C ₅ H ₄ N	339.0	1
m-C ₆ H ₅ CH ₂ –C ₅ H ₄ N	342.0	1
n-C ₆ H ₅ CH ₂ –C ₅ H ₄ N	344.0	1

Примечание. В скобках указаны значения D из [17]; n – число измерений.

констант k_i/k_1 с учетом числа эквивалентных реакционноспособных С–Н-связей n_i в R₁H и n_1 в R₁H. По величине ΔE вычислялись E_{ci} и E_{ci}^{1/2}, а по формуле (3) вычислялась ΔH_i. Каждый класс реакций радикального отрыва характеризуется своими параметрами br_e и α. Для реакций алкильных радикалов с С–Н-связями α = 1. Углеводородом сравнения служил толуол (D_{R–H} = 368.2). В расчетах использовались следующие параметры (в скобках после радикала приведены br_e и E_{ci}):

CH₃· (18.0 и 49.7), n-C₆H₁₃· (16.7 и 47.4), втор-С₇H₁₅· (16.3 и 50.0), (CH₃)₃C· (16.9 и 71.7), C₆H₅· (18.0 и 40.2), ~CH₂CH₂· (16.7 и 47.4), для C₆H₅CH₂·, 2-CH₂=CHCH₂C₆H₄CH₂· и ~CH₂(C₆H₅)CH· (18.5 и 85.6).

В табл. 3 приведены исходные данные и результаты расчета для реакций различных алкильных радикалов с алкилароматическими углеводородами. В большинстве случаев величины ΔH хорошо согласуются друг с другом. Например, для реакций разных алкильных радикалов с этилбензолом ΔH = 11.6 ± 1.6 по результатам 11 работ для пяти разных реакций. В табл. 4 и 5 приведены результаты расчетов ΔH_i по данным, полученным при изучении реакций R₁H с трет-бутилоксирадикалом и кумилпероксирадикалом. Используются параметры [2, 4], приведенные в табл. 6.

Поскольку ΔH_i = D_{R₁–H} – D_{R₁–H}·, то это позволяет оценить D_{R₁–H}. Результаты такого расчета по совокупности данных, приведенных в табл. 3 – 5, сведены в табл. 7. Для толуола принята величина D_{R–H} = 368.2, согласно [10], для кумола D_{R–H} = 347.2. Она вычислена на основании D толуола и ΔH = –21 по данным табл. 3 и 4. Как видно из табл. 7, данные для пяти углеводородов хорошо согласуются с термодинамическими величинами D_{R₁–H} [10, 21]. Средняя ошибка в оценке D_{R–H} составляет всего ±2.2 кДж/моль, что не превышает экспериментальной погрешности измерения энергии активации. Полученные в настоящей работе данные существенно расширяют круг углеводородов, для которых известны величины D_{R–H}. Развитый метод можно использовать для оценки энергий разрыва связей самых разнообразных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 461.
2. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1512.
3. Denisov E.T. // Mendeleev Commun. 1992. V. 2. № 1. P. 1.

4. Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. В печати.
5. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. 711 с.
6. Comprehensive Chemical Kinetics. V. 14 A. Amsterdam: Elsevier Publ. Co, 1976. 594 p.
7. Free Radical. V. 1. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1973. P. 275.
8. Holmes J.L., Lossing F.P., Maccoll A. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 7339.
9. Comprehensive Chemical Kinetics. V. 16. Amsterdam: Elsevier Publ. Co, 1976. P. 34.
10. Handbook of Chemistry and Physics. 68 Ed. Boca Raton; Florida: CRC Press, 1987 - 1988. P. F-178.
11. Meyer J.A., Stannett V., Szwarc M. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 1. P. 25.
12. Eachus A.E., Meyer J.A., Pearson J., Szwarc M. // Ibid. 1968. V. 90. P. 3646.
13. Kalatzis E., Williams G.H. // J. Chem. Soc. B. 1966. P. 1112.
14. Жавнерко Е. Реакционная способность первичных и вторичных алкильных радикалов при их взаимодействии с органическими соединениями. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ИХФ, 1987. 189 с.
15. Bockrath B., Bittner E., McGrew J. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 1. P. 135.
16. Franz J.A., Alnajjar M.S., Barrows R.D. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. № 9. P. 1446.
17. Manaka M.J., Brown R.L., Stein S.E. // Int. J. Chem. Kin. 1987. V. 19. № 10. P. 943.
18. Dutsch H.R., Fisher H. // Ibid. 1982. V. 14. № 2. P. 195.
19. Belyakov V.A., Lauterbach G., Pritzkow W., Voerke V. // J. Prakt. Chem. Chemiker – Zeitung. 1992. B. 334. S. 373.
20. Онейда И.А. Совместное окисление алкилароматических углеводородов и их производных в жидкой фазе: Дис. ... докт. хим. наук. Черноголовка: ИХФ, 1982. 330 с.
21. McMillen D.F., Golden D.M. // Ann. Rev. Chem. 1982. V. 33. P. 493.

УДК 541.183.12

АНАЛИЗ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ
С ПОМОЩЬЮ МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ МОДЕЛИ

© 1993 г. В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко, О. Н. Костенко, Л. Ф. Ельникова

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступила в редакцию 27.02.92 г.

Проведено экспериментальное определение необменной сорбции NaCl и Na₂SO₄ мембранами МК-40 и МА-40. Экспериментальные данные обработаны с помощью микрогетерогенной модели мембраны. Обсужден вопрос о согласовании параметров модели, найденных из данных по сорбции электролита и из эксперимента по измерению электропроводности мембран.

Несмотря на значительные усилия многих исследователей [1 - 5], проблема количественного описания необменного поглощения электролита ионообменниками не получила еще удовлетворительного решения. Так, до настоящего времени в литературе нет единого мнения относительно причин невыполнимости термодинамического соотношения Доннана, применяемого к иониту в целом. Количественную теорию сорбции электролита, учитывающую структурную неоднородность ионитов и объясняющую неадекватность теории Доннана, впервые предложил Глюкауф [3], предположив, что фиксированные группы распределены в ионите по степенному закону, а соотношение Доннана выполняется локально для каждого достаточно малого объема ионита, считающегося электронейтральным.

Кокотов [4] распространил подход Глюкауфа на иониты с другими возможными функциями распределения фиксированных групп. Автор [4] пришел к выводу, что наибольшее различие изотерм сорбции для однородного и неоднородного ионита (в этом случае легче добиться совпадения с экспериментом) достигается для таких функций распределения, когда имеется достаточно большой весовой вклад участков с локальной концентрацией функциональных групп c_R много меньшей, чем их средняя концентрация. Другими словами, наилучшего согласования с экспериментом можно ожидать от модели пористого ионита, но в этом случае, по мнению Кокотова [4], большая часть порового пространства должна быть заполнена двойным электрическим слоем и, таким образом, предположение о локальной электронейтральности перестает выполняться.

Однако появившиеся в последнее время работы [5 - 10] позволяют надеяться на выполнимость локально-электронейтрального подхода к описанию сорбции электролита. Сравнение экспериментальных данных по сорбции электро-

литов ионообменными мембранами с результатами расчетов по теориям Доннана и Глюкауфа привело авторов [5] к формулировке модели "гетерогенного раствора", заполняющего промежутки между полимерными цепями матрицы мембраны. Согласно этой модели, одна часть "промежуточного раствора", называемая "активной", локализуется вблизи полимерных цепей и состоит из фиксированных ионизированных групп и подвижных противоионов. Другая часть, называемая "инертной", заполняет внутреннее пространство пор и представляет собой электронейтральный раствор, идентичный с внешним равновесным раствором. Вольфович [6], применяя теорию Гуи-Чапмена, показал, что вследствие высокой плотности электрического заряда на границе областей с большим значением $\bar{c}_R = Q$ и со значением $\bar{c}_R = 0$ (пора, заполненная жидкостью) толщина диффузной части двойного электрического слоя мала и составляет 1 - 3 Å.

Кроме того, методами эталонной порометрии [7, 8], дифференциальной сканирующей калориметрии [9] получены данные, которые указывают на пористую структуру мембран. Так, в стиролдивинилбензольных сульфокатионитовых мембранах наибольший объем приходится на поры с радиусом 100 - 200 Å [8 - 10], что существенно больше толщины двойного электрического слоя, рассчитанной Вольфовичем. В том случае, когда размер поры мал и становится соизмерим с размером диффузной части двойного электрического слоя, исчезает само понятие "пора", поскольку радиус такой "поры" оказывается очень близким к среднему расстоянию между фиксированными группами. Таким образом, должно существовать достаточно резкое изменение свойств "пор" по мере увеличения их радиуса от случая, когда имеется относительно равномерное распределение фиксированных групп с расстоянием

между ними 5 - 10 Å (пора "растворяется" в среде фиксированных групп) до случая появления истинных пор, заполненных электронейтральным раствором, с радиусом, превышающим примерно 20 Å. Области с относительно равномерным распределением фиксированных групп образуют гелевую фазу [11, 12], тогда как внутренняя часть пор, заполненная электронейтральным раствором, образует фазу раствора.

В работе [13] предложена структурно-кинетическая модель ионита, в основе которой лежит представление о его гетерофазной структуре. Следствия этой модели, касающиеся электропроводимости мембран и гранулированных ионитов [14, 15], а также диффузии электролита [16], были проверены на большом количестве экспериментального материала. Для описания необменной сорбции электролита положим [13, 17], что гелевая фаза находится в термодинамическом равновесии с электронейтральным раствором, заполняющим внутреннее пространство межгелевых промежутков (пор за пределами двойных слоев), и что объемные концентрации противоионов (1) и коионов (А) в гелевой фазе раствора связаны соотношением Доннана, справедливым для достаточно разбавленного внешнего раствора:

$$\bar{c}_1^{-1/z_1} / \bar{c}_A^{-1/z_A} = K_D c_1^{1/z_1} / c_A^{1/z_A}, \quad (1)$$

где z – зарядовые числа ионов, а черта сверху означает принадлежность к гелевой фазе. Концентрации противоионов и коионов в каждой из фаз связаны условием электронейтральности:

$$z_1 c_1 + z_A c_A = 0, \quad (2)$$

$$z_1 \bar{c}_1 + z_A \bar{c}_A = Q, \quad (3)$$

где Q – концентрация фиксированных зарядов в расчете на единицу объема гелевой фазы (объемная емкость геля).

Коэффициент K_D в уравнении (1) представляет собой величину, выражаемую формулой

$$K_D = (\gamma_{\pm} / \bar{\gamma}_{\pm})^{(1/z_+) - (1/z_-)},$$

причем предполагается [13, 17], что коэффициенты активности электролита в гелевой фазе ($\bar{\gamma}_{\pm}$) и в растворе ($\gamma_{\pm}$) не зависят от концентрации внешнего раствора, и, следовательно, K_D также является постоянной величиной. Заметим, что предположение о практически постоянной величине среднеионного коэффициента активности в гелевой фазе не является строгим и допустимо лишь в достаточно узком интервале концентраций. Авторы [18] проанализировали данные по необменной сорбции электролита в рамках общей (не включающей упрощающих предположений) термодинамической теории в широкой области концентраций (до 6 н.). Предложенный ими подход обобщает теорию Доннана, учитывая

изменения коэффициентов $\bar{\gamma}_{\pm}$ в зависимости от давления набухания ионита, и позволяет проводить расчет при любых концентрациях внешнего раствора. Показано [18], что значение $\bar{\gamma}_{\pm}$ возрастает линейно с повышением ионной силы раствора в фазе ионита. Если концентрация сорбированного электролита мала по сравнению с емкостью, то ионная сила остается практически неизменной и определяется концентрацией фиксированных групп. Таким образом, принимаемое нами допущение о постоянстве K_D может быть проверено "post factum" путем оценки концентрации электролита, сорбированного гелевыми участками ионита.

Количество ионов в расчете на единицу объема ионита (c_i^*) является аддитивной величиной [13, 17]:

$$c_i^* = f_1 \bar{c}_i + f_2 c_i, \quad i = 1, A, \quad (4)$$

где f_1 и f_2 – соответственно объемные доли гелевой фазы и межгелевых промежутков.

В дальнейшем мы будем использовать уравнение (4) в виде

$$c_i^* / c_i = f_1 (\bar{c}_i / c_i) + f_2, \quad i = 1, A, \quad (5)$$

а также известную аппроксимацию уравнения Доннана (1) в области разбавленных растворов:

$$\bar{c} = \frac{K}{Q^{|z_A/z_1|}} c^{1+|z_A/z_1|}, \quad (6)$$

где $\bar{c} = |z_A| \bar{c}_A$ и $c = |z_A| c_A = |z_1| c_1$ – эквивалентные концентрации электролита соответственно в гелевой фазе и в растворе; соотношение (6) получается из (1), если принять $|z_A| \bar{c}_A \ll |z_A| \bar{c}_1 \approx Q$,

$$K = K_D^{|z_A|/z_1^{z_A/z_1}}.$$

В данной работе используется методика определения необменной сорбции электролита без разделения фаз, как и в работе [17], однако берется более широкий диапазон концентраций (от 0.05 до 1.5 н.), а также исследуются электролиты различной природы. Верхняя граница 1.5 н. выбрана из тех соображений, что при $c > 1 - 1.5$ н. перестают выполняться некоторые допущения гетерофазной модели: становятся возможными изменения объемных долей фаз в мембране (в силу уменьшения набухаемости геля) и константы Доннана K_D . Для проверки адекватности модели привлекаются литературные данные. Обсуждаются также вопросы определения параметров модели из известных сведений по необменной сорбции электролита.

В статических условиях была изучена сорбция хлорида и сульфата натрия ионообменными мембранами МК-40 и МА-40. Соотношение жидкой и твердой фазы составляло 2 : 1. Время установления равновесия двое суток. Концентрация равновесных растворов определялась следующим об-

разом: хлорида натрия – аргентометрическим методом, сульфата натрия – потенциометрическим титрованием с ионселективным свинцовым электродом [19] при добавлении изобутилового спирта. Средние квадратичные ошибки аналитических измерений составили 1 - 1.5%. Относительная ошибка определения концентрации сорбированного электролита составляла от 10 до 50% по мере уменьшения концентрации. Параллельно определялись плотность и влагоемкость мембран весовым методом. Относительная ошибка измерений влагоемкости (w) и плотности (ρ) колебалась $\sim 1\%$. Плотность мембран в указанном интервале концентраций практически не менялась, и ее изменение по величине сравнимо с ошибкой эксперимента. Изменение значений влагоемкости в зависимости от концентрации незначительно. В качестве примера в табл. 1 приведен случай мембраны МК-40 в растворе NaCl. Для остальных систем значения w , ρ и обменной емкости Q указаны для концентрации 0.5 н.

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1 в координатах $\lg m^* - \lg m$, где m^* – моляльная концентрация электролита в ионите (в расчете на 1 кг воды в мембране), m – моляльность раствора электролита. Здесь же приведены для сравнения данные других авторов. Видно, что справедливы следующие закономерности, известные из литературы: экспериментальные данные в указанных координатах хорошо аппроксимируются прямыми линиями, причем тангенс угла наклона составляет 1 - 1.2 и не согласуется со значением $(z_1 - z_A)/z_1$, предсказываемым теорией Доннана для разбавленных растворов (см. уравнение (6)), но находится в формальном соответствии с уравнением Глюкауфа [3]:

$$\bar{c}_A = K_\Gamma c^{2-z}, \quad (7)$$

где K_Γ – константа Глюкауфа, а значение параметра z заключено в интервале $0 < z < 1$. Однако, как видно из рис. 2а и 2б, экстраполяция экспериментальных данных, построенных в координатах $c^*/c - c^{|z_A/z_1|}$ (линеаризующие координаты для уравнения (6)), на значение $c = 0$, не дает нуля, предсказываемого как уравнением Доннана (6), так и уравнением Глюкауфа (7). Значение c^*/c при $c = 0$ заключается в интервале 0.05 - 0.30 как для наших, так и для литературных данных (рис. 2а и 2б).

В то же время, как следует из микрогетерогенной модели [13], в области достаточно разбавленных растворов ($c \ll Q$) справедливо соотношение, получаемое подстановкой (6) в (5):

$$\frac{c^*}{c} = f_1 \frac{K}{Q^{|z_A/z_1|}} c^{|z_A/z_1|} + f_2, \quad (8)$$

Таблица 1. Характеристики исследованных мембран

Система	c , г-экв/л	w	ρ , г/см ³	Q , мг-экв/см ³
МК-40/NaCl	0.05	0.360	1.20	2.3
	0.10	0.356		
	0.50	0.350		
	1.00	0.336		
МК-40/Na ₂ SO ₄	0.50	0.346	1.20	2.3
МА-40/NaCl	0.50	0.375	1.14	2.8
МА-40/Na ₂ SO ₄	0.50	0.372	1.14	2.8

Таблица 2. Значения параметров f_2 и K_D , найденных методами необменной сорбции электролита (НСЭ) и электропроводности (ЭП)

Система	НСЭ		ЭП
	f_2	K_D	f_2
МК-40/NaCl	0.10	0.12	0.11
МК-40/Na ₂ SO ₄	0.08	0.72	0.10
МА-40/NaCl	0.16	0.33	0.24
МА-40/Na ₂ SO ₄	0.11	0.21	–

откуда предел отношения c^*/c при $c \rightarrow 0$ равен f_2 – объемной доле межгелевых промежутков в ионите.

Из уравнения (8) также следует, что в координатах $c^*/c - c^{|z_A/z_1|}$ экспериментальные данные должны ложиться на прямую линию, тангенс угла наклона которой определяется значениями K и Q . К сожалению, экспериментальные ошибки,

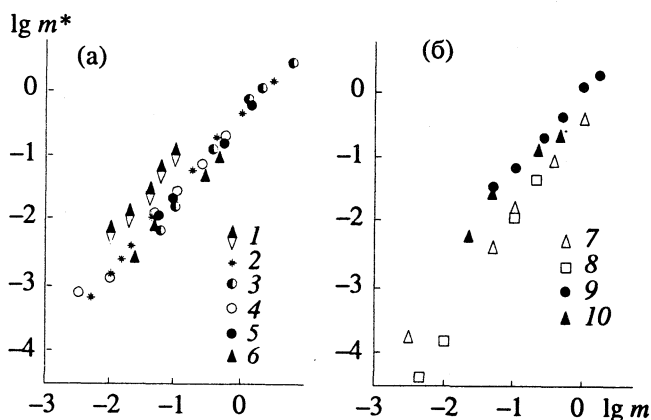


Рис. 1. Зависимости концентрации необменно сорбированного электролита катионообменными (а) и анионообменными (б) мембранами от концентрации электролита в растворе: 1 – МК-40/NaCl [17], 2 – МК-40/NaCl [20], 3 – Nafion/NaCl [21], 4 – Permion 5010/MgSO₄ [22], 5 – МК-40/NaCl, 6 – МК-40/Na₂SO₄, 7 – АМФ/NaCl [23], 8 – АМФ/NaCl [24], 9 – МА-40/NaCl, 10 – МА-40/Na₂SO₄; 5, 6, 9, 10 – результаты эксперимента.

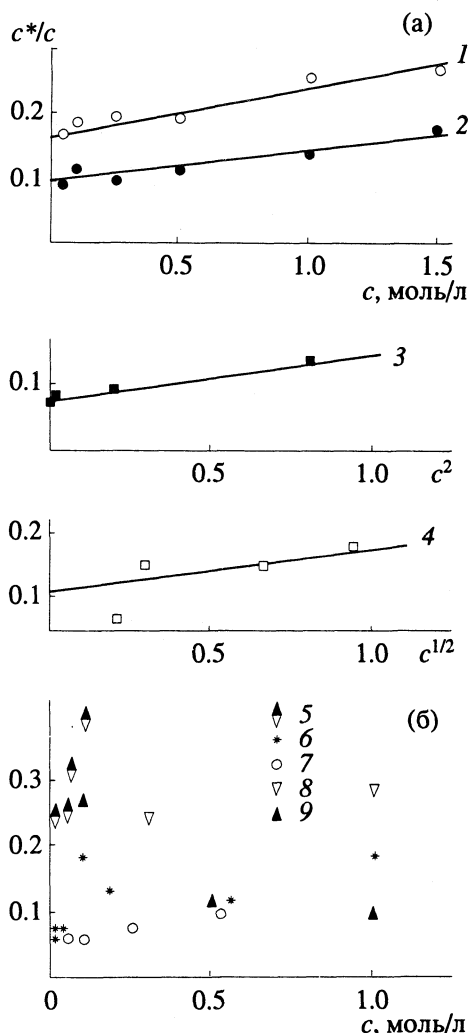


Рис. 2. Экспериментальные (1 - 4) и известные из литературы (5 - 9) зависимости отношения концентраций электролита в мембране и в растворе (c^*/c) от концентрации электролита в растворе для систем: 1 - МА-40/NaCl, 2 - МК-40/NaCl, 3 - МК-40/Na₂SO₄, 4 - МА-40/Na₂SO₄, 5 - МК-40/NaCl [17], 6 - МК-40/NaCl [20], 7 - Permion 5010/MgSO₄ [22], 8 - Nepton CR61/KCl [25], 9 - Cat. mb./NaCl [26].

возрастающие по мере уменьшения концентрации электролита (они связаны с нахождением количества сорбированного электролита как разности количества электролита в растворе до и после сорбции), не позволяют определить величину f_2 с высокой точностью. Тем не менее, сравнение значений f_2 , найденных в данном эксперименте экстраполяцией c^*/c на $c = 0$ и независимым методом электропроводности для тех же образцов мембран, показывает хорошее совпадение (табл. 2). Метод электропроводности для определения объемной доли межгелевых промежутков заключается в измерении зависимости удельной электропроводности мембраны от концентрации равновесного раствора и последующей обработки эксперимента с помощью микрогетерогенной

модели мембраны [13, 15, 27]. Данный метод является наиболее экспрессным и точным среди косвенных методов нахождения величин f_2 [9, 25]. Измерения удельной электропроводности мембран в данной работе проводились Г.А. Дворкиной с помощью дифференциального разностного метода [28].

Фактическое совпадение значений f_2 , найденных методами сорбции электролита и электропроводности, позволяет упростить решение обратной задачи - определение параметров f_2 и K_D .

Если в формуле (8) за величину f_2 принять значение, найденное методом электропроводности (табл. 2), то значение K может быть определено из данных, представленных на рис. 2а, методом наименьших квадратов. Поскольку с ростом концентрации раствора точность экспериментального определения концентрации сорбированного электролита возрастает, то можно предложить следующую еще более упрощенную процедуру экспериментального определения параметров f_2 и K_D микрогетерогенной модели. Величину f_2 целесообразно находить из эксперимента по электропроводности ионита, а величину K_D - из данных по сорбции электролита, полученных только для одной (достаточно большой) концентрации электролита (в интервале 1.0 - 1.5 н.). Значение K_D , определенное предложенным способом для системы МК-40 / NaCl, составило для опорной концентрации 1.0 н. - 0.075, для 1.5 н. - 0.095.

Низкие значения константы Доннана для гелевой фазы свидетельствуют о незначительной сорбции электролита этой фазой. Так, при концентрации равновесного раствора 1 н. концентрация сорбированного электролита NaCl гелевой фазой МК-40 составляет ~0.04 мг-экв/см³ (расчет по уравнению (6)). Это много меньше концентрации противоионов и фиксированных ионов в геле (~2.6 мг-экв/см³). Основная часть электролита в этих условиях оказывается поглощенной межгелевыми промежутками, несмотря на их низкую объемную долю: гелевые участки поглощают 26%, межгелевые промежутки - 74% от общего количества поглощенного электролита (при $c = 1$ н.). Полученные данные показывают правомерность применения аппроксимации (6) уравнения Доннана в данной области концентраций (до 1.5 н.) с использованием постоянного значения константы K_D .

Обращает на себя внимание тот факт, что свойства образцов мембраны МК-40, исследованных в работе [17] и в данной работе, заметно отличаются (что вызвано, по-видимому, различиями в условиях их синтеза). Так, по данным [17], для этой мембраны в растворе хлорида натрия $w = 34\%$, $\rho = 1.14$ г/см³, $Q = 1.48$ мг-экв/г, $f_2 = 0.24$, т.е. исследованный в данной работе образец является более плотным с существенно меньшими долями межгелевых промежутков (табл. 1 и 2).

Малое отличие влагоемкостей объясняется, очевидно, тем, что более высокая концентрация фиксированных групп в исследованном нами образце обеспечивает более высокую сорбцию воды гелевыми участками.

Таким образом, показано, что концентрационная зависимость обменной сорбции электролита мембранами хорошо описывается с помощью микрогетерогенной модели. Объемные доли межгелевых промежутков, найденные из данных по сорбции электролита, хорошо согласуются с результатами, полученными из измерения удельной электропроводности мембран. Предложен сравнительно простой способ определения константы Доннана для равновесия гелевой фазы мембраны с раствором электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davies C.W., Yeoman G.D. // Trans. Faraday Soc. 1953. V. 49. № 6. P. 968.
2. Freeman D.H. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 1048.
3. Glueckauf E., Watts R.E. // Proc. Roy. Soc. London. 1962. V. A268. P. 339.
4. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена: Сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986. 280 с.
5. Mar C., Larchet C., Auclair B. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 5. P. 515.
6. Вольфкович Ю.М. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 5. С. 665.
7. Вольфкович Ю.М., Лужин В.К., Ванюлин А.Н., Школьников Е.И. // Там же. 1984. Т. 20. № 5. С. 656.
8. Березина Н.П., Вольфкович Ю.М., Кононенко Н.А., Блинов И.А. // Там же. 1987. Т. 23. № 7. С. 912.
9. Брык М.Т., Заболоцкий В.И., Атаманенко И.Д., Дворкина Г.А. // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 6. С. 491.
10. Mizutani Y. // J. Membrane Sci. 1990. V. 49. P. 121.
11. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
12. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д. Электрохимия гранулированных ионитов. Киев: Наук. думка, 1972. 180 с.
13. Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Мешечков А.И. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 6. С. 1518.
14. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Бекетова В.П., Меркулова Т.А. // Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 1712.
15. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Мешечков А.И., Дворкина Г.А. // Там же. 1985. Т. 21. № 8. С. 1044.
16. Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Шудренко А.А. // Там же. 1989. Т. 25. С. 777.
17. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Шеретова Г.М. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2467.
18. Мамченко А.В., Новоженюк М.С. // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 6. С. 498.
19. Лукианец И.Г., Кулиш Н.К., Заболоцкий В.И., Мешечков А.И. // Там же. 1985. Т. 7. № 5. С. 29.
20. Козина А.А. Исследование процессов переноса в ионообменных мембранах: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1976. 149 с.
21. Narebska A., Koter S., Kujawski W. // Desalination. 1984. V. 51. P. 3.
22. Chakravarti A.K. // J. Membrane Sci. 1987. V. 32. P. 175.
23. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
24. Ситникова В.В., Николаев Н.И., Чувилова Г.Г. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 7. С. 1704.
25. Rozenberg N.W., George J.H.B., Potter W.D. // J. Electrochemical Soc. 1957. V. 104. № 2. P. 111.
26. Yamauchi A., Date M., Yamamoto Y., Hirata Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. P. 793.
27. Дворкина Г.А. Влияние структуры ионообменных мембран на их электропроводящие свойства: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: КГУ, 1988. 20 с.
28. Дворкина Г.А., Мешечков А.И., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 1. С. 85.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.541.183

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ АМИНОСИЛОХРОМОВ МЕТОДАМИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 1993 г. В. Я. Давыдов, Т. М. Рощина, Н. М. Хрусталева, А. А. Мандругин

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

Поступила в редакцию 29.12.92 г.

Исследованы химия поверхности и закономерности адсорбции на силохромах с химически привитыми аминопропильными группами, проведена оценка воспроизводимости процесса модифицирования с применением адсорбционного и газохроматографического методов, метода ИК-спектроскопии. Установлено, что нанесение привитого соединения в количествах больших, чем 4 группы на 1 nm^2 , позволяет получить адсорбенты с близкими свойствами поверхности по отношению к большинству исследуемых адсорбатов. Невоспроизводимость свойств аминированных силохромов в отношении органических оснований обусловлена, главным образом, влиянием оставшихся после модифицирования свободных силанольных групп. На наиболее однородном образце исследована адсорбция углеводов, простых и сложных эфиров, азотсодержащих соединений. Показана возможность применения аминосилохромов для исследования и разделения полярных соединений методом газовой хроматографии.

В ряде работ показаны преимущества гидролитически стабильных химически модифицированных кремнезёмов по сравнению с неподвижными фазами для газожидкостной хроматографии [1 - 4]. Широкому распространению таких адсорбентов в газовой хроматографии препятствует невозможность воспроизведения характеристик удерживания и нелинейность изотерм адсорбции и, следовательно, асимметрия хроматографических пиков полярных соединений.

Цель данной работы – исследование химии поверхности и закономерностей адсорбции на силохромах с химически привитыми аминопропильными группами с применением адсорбционного и газохроматографического методов и метода ИК-спектроскопии, оценка воспроизводимости процесса модифицирования и, в конечном итоге, решение вопроса о возможности использования аминосилохромов в качестве адсорбентов для газовой хроматографии. Было использовано для синтеза и исследовано пять партий силохрома (Ставропольский завод химреактивов), имеющих разные величины удельной поверхности $s_{\text{уд}}$ и адсорбционные свойства, а также восемь модифицированных адсорбентов, полученных на их основе. Характеристики образцов приведены в табл. 1. Методы исследования и синтез описаны в [5].

Модифицирование сопровождается небольшим (~20%) падением величины $s_{\text{уд}}$ образцов (табл. 1). На рис. 1 даны начальные участки изотерм адсорбции азота для ряда изученных адсорбентов. Уменьшение адсорбции при переходе от исходного силохрома к модифицированным, помимо снижения удельной поверхности, объясня-

ется увеличением расстояния между адсорбирующимися молекулами и поверхностью кремнезёма в результате замены силанольных групп большими по размеру аминопропильными радикалами, что приводит к уменьшению констант C в уравнении БЭТ: $C_1 = 151$, $C_2 = 50$, $C_3 = 42$ на образцах 1, 2 и 3 соответственно.

Для изучения газохроматографических свойств образцов в качестве тестовых молекул использованы соединения различной химической природы. Выбор адсорбатов определялся их спо-

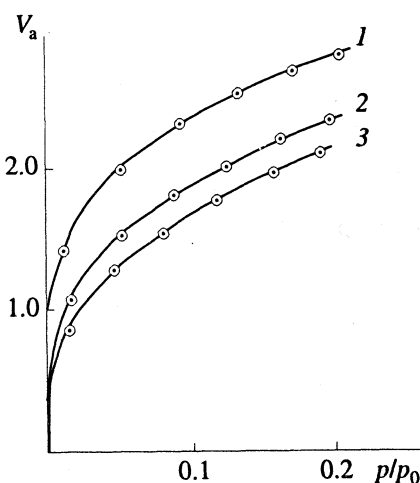


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на исходном и аминированных образцах при 77 К, V_a – объем адсорбированного азота, $\text{см}^3/\text{г}$; p/p_0 – относительное давление пара азота. Нумерация кривых соответствует обозначению образцов в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики образцов

№	c	$s_{уд}$	№	c	$s_{уд}$
1	—	98	8	—	130
2	2.5	87	9	3.1	96
3	5.3	80	10	—	96
4	—	113	11	4.2	78
5	4.2	86	12	—	108
6	5.1	80	13	5.0	88
7	6.5	74			

Примечания. Образцы 10 и 11 – силохром С-80, остальные – С-120; образцы 2, 3, 5 - 7, 9, 11 и 13 – аминированные; c – поверхностная концентрация NH_2 -групп, nm^{-2} ; $s_{уд}$ – удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$.

способностью к проявлению различных видов межмолекулярного взаимодействия, в частности, к образованию водородной связи. Относительные (к *n*-нонану) удерживаемые объемы $V_{отн}$ углеводородов практически не зависят от партии адсорбента-носителя и количества привитого модификатора (табл. 2), а для молекул, способных к образованию сильной водородной связи, величины $V_{отн}$ значительно уменьшаются с ростом концентрации привитых аминогрупп. Например, на исходном силохроме (образец 1) удерживание пиридина в ~27 раз больше, чем на модифицированном образце 3 (табл. 2). Тогда как значения $V_{отн}$ для хлорзамещенных насыщенных и ароматических углеводородов на аминосилохромах немного увеличиваются по сравнению с исходным кремнеземом. При содержании на поверхности аминопропильных групп в количествах, больших, чем 4 nm^{-2} получаются сорбенты с близкими свой-

ствами поверхности и по отношению к полярным сорбатам (табл. 2). Исключением являются органические основания, для которых наблюдаются достаточно сильные расхождения в величинах удерживания (табл. 2, 3).

С целью выяснения причин этого нежелательного факта был использован метод ИК-спектроскопии. Анализ спектров показал, что на поверхности всех модифицированных образцов остается небольшое количество свободных силанольных групп. Относительное содержание таких групп оценивали из соотношения оптических плотностей полосы поглощения свободных силанольных групп с частотой $\nu = 3750 \text{ cm}^{-1}$ и внутрискелетных силанольных групп ($\nu = 3650 \text{ cm}^{-1}$) в предположении, что содержание внутрискелетных групп является постоянной величиной для исследуемых образцов с близкими удельными поверхностями [6]. Оказалось, что нет определенной связи между относительным содержанием свободных силанольных групп и количеством привитого соединения на поверхности адсорбента (рис. 2а). Однако относительное содержание таких групп (оставшихся после модифицирования или образовавшихся в результате гидролиза непрореагировавших этоксигрупп) коррелирует с величинами адсорбции пиридина (рис. 2б). Следовательно, сопоставление результатов исследования модифицированных адсорбентов методами газовой хроматографии и ИК-спектроскопии позволяет предположить, что основной причиной невоспроизводимости свойств аминосилохромов в отношении органических оснований является недостаточно равномерное распределение модификатора по поверхности кремнезема. При этом остаются участки поверхности носителя со свободными силанольными группами, доступные для адсорбции аминосоединений.

Несмотря на это, все адсорбенты с плотным аминопропильным покрытием можно использовать для анализа полярных соединений. Это подтверждают как значения коэффициентов селективности α , приведенные в табл. 3, так и хроматограммы на рис. 3. Следует отметить достаточную симметричность хроматографических пиков диоксана, морфолина и пиперазина на сравнительно неоднородном образце 11.

Трудности в создании адсорбентов с химически и геометрически однородной поверхностью (вполне воспроизводимых от партии к партии) являются одной из веских причин, по которой большинство исследователей отдают предпочтение газожидкостному варианту хроматографии. Однако и в этом случае не всегда удастся пренебречь адсорбционной активностью твердого носителя, которая проявляется в асимметрии хроматографических пиков и зависимости времени удерживания t_r от величины пробы в области малых концентраций. В качестве примера подобная зависимость для стандартизованной неподвиж-

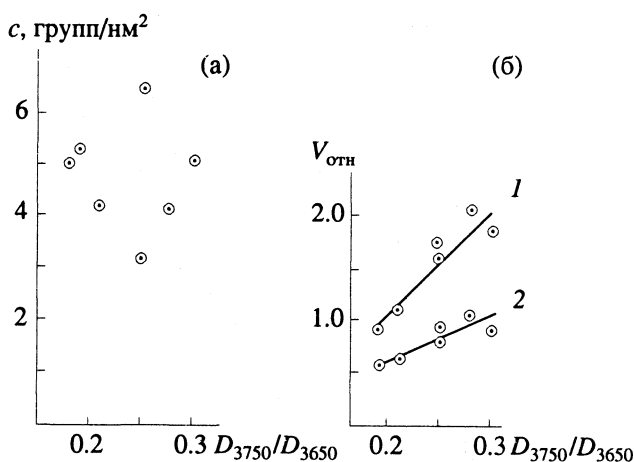


Рис. 2. Связь концентрации аминогрупп с на поверхности аминосилохромов (а) и $V_{отн}$ (б) пиридина (1) и диоксана (2) с относительным содержанием свободных силанольных групп (D_{3750}/D_{3650}), оцененным из оптических плотностей свободных (D_{3750}) и внутрискелетных (D_{3650}) силанольных групп.

Таблица 2. Удерживаемые объемы n -нонана $V_{A,1}$ (см³/м²) и значения относительных (к n -нонану) удерживаемых объемов $V_{отн}$ на исходных и аминированных силикохромах при 130°C

Адсорбат	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11	12	13
n -Нонан ($V_{A,1}$)	0.28	0.37	0.23	0.26	0.22	0.36	0.32	0.24	0.26	0.33	0.31	0.33
n -Гексан	0.16	0.16	0.17	0.15	0.17	0.15	0.16	0.17	0.16	0.16	0.16	0.16
n -Гептан	0.30	0.29	0.33	0.29	0.31	0.29	0.30	0.31	0.30	0.29	0.30	0.29
n -Октан	0.55	0.54	0.57	0.54	0.56	0.54	0.55	0.56	0.54	0.54	0.54	0.54
Бензол	0.31	0.32	0.28	0.33	0.28	0.26	0.30	0.28	0.31	0.29	0.33	0.26
Толуол	0.67	0.73	0.55	0.76	0.55	0.53	0.59	0.56	0.68	0.59	0.73	
Хлорбензол	0.64	1.04	0.83	0.70	0.86	0.86	0.96	0.91	0.66	0.93	0.70	
Хлороформ	0.17	0.29	0.33	0.17	0.33	0.28	0.34		0.17	0.30	0.18	
Диэтиловый эфир	2.75	0.53	0.15	5.66*	0.15	0.17	0.17	0.18	3.09*	0.21	2.92*	0.16
2-Метилпропанол-2	6.83*	3.30*	0.71		0.72	0.78	0.79	1.06	5.39*	0.85	5.56*	0.65
Ацетонитрил	1.69	0.82	0.28	3.29*	0.33	0.32	0.34	0.36	1.64*	0.36	1.55*	0.26
Нитрометан	0.69	0.75	0.39	0.94	0.41	0.40	0.44	0.54	0.74	0.44	0.78	0.36
Диоксан			0.56		0.64	0.92	0.85	0.92		1.04		0.74
Диоксан (150°C)	17.5*	3.37										
Пиридин			0.91		1.10	1.85	1.59	1.78		2.05		1.37
Пиридин (150°C)	25.3*	6.2*	0.87									

Примечания. Нумерация образцов соответствует табл. 1. Звездочкой отмечены несимметричные хроматографические пики.

ной фазы OV-210 приведена на рис. 4. В случае аминосилохромов размер вводимой пробы не влияет на удерживание пиридина и диоксана, что создает благоприятные условия для проведения газохроматографического анализа полярных соединений (рис. 4).

Как видно из табл. 2, на образце 3 наблюдаются наименьшие значения удерживаемого объема $V_{A,1}$ n -нонана и $V_{отн}$ пиридина и диоксана, что предполагает (с учетом наиболее низкой концентрации оставшихся после модифицирования свободных силанольных групп) возможность образования наиболее равномерной однородной плен-

ки модификатора на поверхности. Поэтому образец 3 был выбран для изучения характера межмолекулярных взаимодействий с поверхностью модифицированных адсорбентов и возможностей применения силикохромов с привитыми аминопропильными группами в аналитической газовой хроматографии.

На рис. 5 представлена зависимость $\lg V_{отн}$ (к n -нонану) от числа углеродных атомов в молекулах углеводородов, простых и сложных эфиров на аминосилохроме (образец 3). Здесь же приведены литературные данные для силикохрома [7, 8]. В отличие от немодифицированного адсорбента

Таблица 3. Значения $V_{отн}$ (к n -нонану) и коэффициентов селективности α на аминосилохромах (образцы 3, 5, 11 (табл. 1), μ – дипольный момент)

Адсорбат	μ, D	3		5		11	
		$V_{отн}$	α	$V_{отн}$	α	$V_{отн}$	α
170°C							
Диоксан	0.4	0.59		0.66		1.03	
			2.56		3.00		4.64
Морфолин	1.47	1.51		1.98		4.78	
			2.52		2.75		3.97
Пиперазин	1.54	3.81		5.44		19.0	
150°C							
Диэтиламин	0.90	0.42		0.63			
			1.33		1.13		
Триэтиламин	0.82	0.56		0.71			

Таблица 4. Значения $V_{A,1}$ (см³/м²) и $V_{отн}$ (к бензолу) для азотсодержащих гетероциклов на ГТС, силихроме (образец 1) и аминосилохроме (образец 3)

Адсорбат	μ, D	ГТС [10]		1	3	
		$V_{A,1}$	$V_{отн}$	$V_{отн}$	$V_{A,1}$	$V_{отн}$
		100°C		160°C	170°C	
Бензол	0	2.01	1	1	0.023	1
Пиридин	2	2.24	1.11	59.2	0.055	2.39
Пиримидин	2.3	1.45	0.72	80.8	0.058	2.52
Пиридазин	3.9	3.62	1.8	377	0.29	12.6
		280°C			170°C	
Нафталин	0	1.98			0.27	
Хинолин	2.29	1.4			0.53	
Изохинолин	2.73	1.4			0.59	

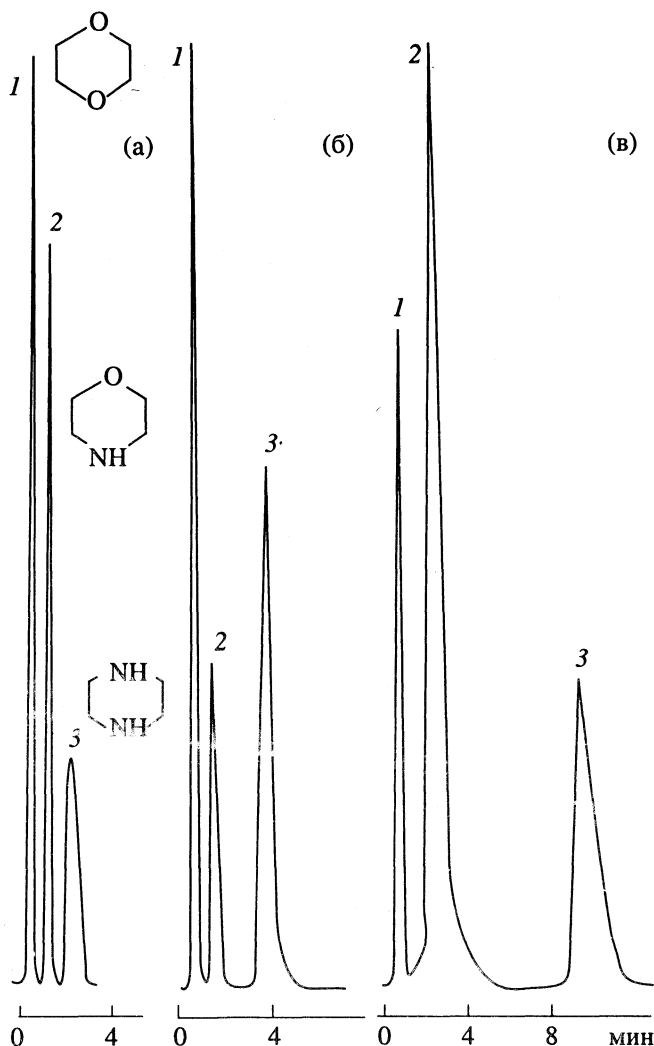


Рис. 3. Хроматограммы диоксана (1), морфолина (2) и пиперазина (3) на образцах 3 (а), 5 (б) и 11 (в) (табл. 1). Колонна 120 × 0.3 см, 170°C.

на аминированном образце вклад в удерживание при 130°C одной CH_2 -группы не зависит от исследованного класса органических соединений. Как уже отмечалось, модифицирование существенно снижает величины удерживания кислородсодержащих соединений. Так, величины $V_{\text{отн}}$ простых эфиров уменьшаются более, чем в 15 раз. Для пары анилин–нитробензол помимо падения удерживания наблюдается изменение порядка выхода адсорбатов на обратный, что объясняется снижением энергии водородной связи анилина с аминогруппами по сравнению с силанольными [9]. Для анилина и нитробензола величины удерживания на аминированном силохроме близки настолько, что соединения элюируются из колонны одним симметричным пиком. В случае адсорбции диоксана и его азотсодержащих аналогов порядок выхода адсорбатов коррелирует как с ростом дипольного момента, так и с увеличением числа

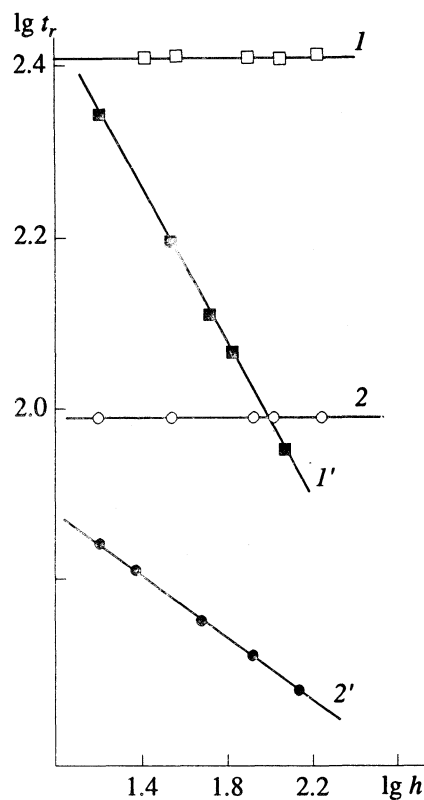


Рис. 4. Зависимости $\lg t_r$ от $\lg h$ (h – высота пика) при 120°C для пиридина (1, 1') и диоксана (2, 2') на образце 3 (1, 2) и неподвижной жидкой фазе OV-210 (1', 2') (10% OV-210 на Хроматоне N).

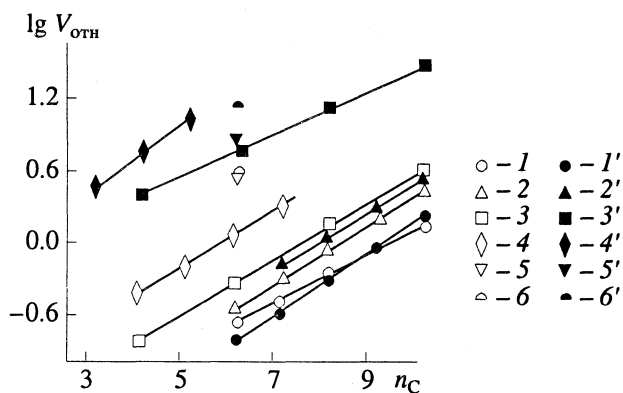


Рис. 5. Зависимость $\lg V_{\text{отн}}$ от числа атомов углерода n_C в n -алканах (1), моно- n -алкилбензолах (2), простых (3) и сложных (4) эфирах на образце 3 (1 - 4) и силохроме (1' - 4'); 5, 5' – нитробензол, 6, 6' – анилин.

атомов азота, образующих водородную связь с аминогруппами привитого слоя (табл. 3, рис. 3).

Ранее [5] было показано, что на образце с плотным аминопропильным покрытием выход органических оснований, в том числе алифатических аминов, регистрируется симметричными пиками. В данной работе получены характеристики удерживания некоторых азотсодержащих гетероциклов на аминированном адсорбенте и

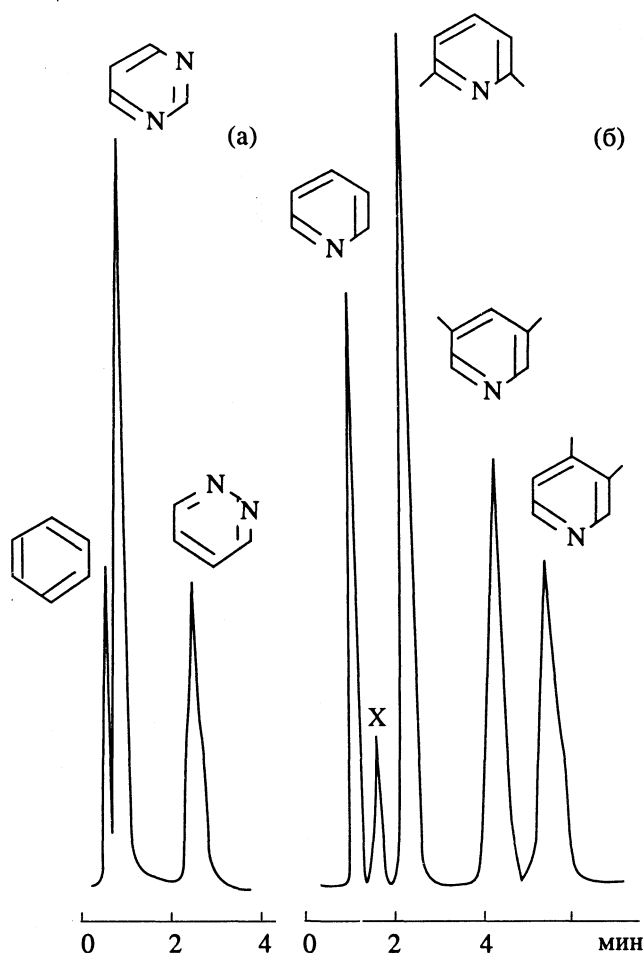


Рис. 6. Хроматограммы азотсодержащих гетероциклических соединений на образце 3 при 170° (а) и 150°С (б). X – неидентифицированная примесь. Колонна 120 × 0,3 см.

сопоставлены с аналогичными данными для графитированной термической сажи (ГТС) и силохрома (табл. 4). В отличие от неполярного углеродного адсорбента, образец с плотным аминопропильным покрытием имеет более низкий адсорбционный потенциал, а определяющую роль в удерживании играет рост дипольных моментов молекул, что обуславливает изменение порядка выхода адсорбатов по сравнению с ГТС [10].

Увеличение числа атомов азота в молекуле пиримидина не приводит к достаточно сильному возрастанию удерживания относительно пиридина (в отличие от силохрома), однако, разность в дипольных моментах пиримидина и пиридазина позволила полностью разделить эти соединения

(рис. 6а). Хорошее разделение лутидинов на аминосилохроме представлено на рис. 6б. Введение метильных групп в молекулу пиридина приводит к заметному росту величин удерживания. Порядок выхода лутидинов соответствует увеличению дипольного момента, но не основности соединений. Для 2,6-лутидина определенный эффект оказывает также стерическое экранирование атома азота α -метильными группами [11].

Таким образом, в работе показано, что образование плотной структуры привитого слоя приводит к значительному снижению величин адсорбции молекул, способных к специфическому взаимодействию. Наряду с однородностью поверхности это обеспечивает возможность применения аминосилохромов для исследования и разделения сильнополярных и реакционноспособных соединений, в том числе органических оснований. Достаточная термостабильность (до 200°С) и нелетучесть аминосилохромов позволяют проводить анализ в области концентраций и температур, недоступных в газожидкостной хроматографии с использованием азотсодержащих неподвижных жидких фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница и Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Т. 2.
2. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Сердан А.А. и др. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М.: Химия, 1986.
3. Wasiak W. // *Chromatographia*. 1987. V. 23. № 6. P. 423.
4. Sebastian I., Halasz I. // *Ibid*. 1974. V. 7. № 8. P. 371.
5. Давыдов В.Я., Мандругин А.А., Морозова Ю.Г. и др. // *Журн. физ. химии*. 1992. Т. 66. № 3. С. 736.
6. Давыдов В.Я., Киселев А.В., Киселев С.А. // *Коллоидн. журн.* 1979. Т. 41. № 2. С. 227.
7. Nikitin Yu.S., Ron Tak Ro, Shonia N.K. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 446. P. 55.
8. Киселев А.В., Иогансен А.В., Сакодынский К.И. и др. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973. С. 35.
9. Тертых В.А., Чуйко А.А., Храмовский В.А., Неймарк И.Е. // *Журн. физ. химии*. 1968. Т. 42. № 7. С. 1758.
10. Бобылева М.С. Газоадсорбционная хроматография и масс-спектрометрия изомеров азотсодержащих гетероциклических соединений: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986.
11. Андерсон А.А. Газовая хроматография аминосоединений. Рига: Зинатне, 1982.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

КИНЕТИКА СОРБЦИИ СЕРЕБРА(I) ВОЛОКНИСТЫМ СОРБЕНТОМ НИТРОН S-3

© 1993 г. В. Э. Краков, Е. Я. Калонтарова, Л. С. Бобрицкая, Г. Н. Никитина

Таджикский государственный университет, Душанбе

Поступила в редакцию 07.10.92 г.

С помощью электронно-зондового микроанализа изучена сорбция ионов серебра(I) волокнистым сорбционным материалом – Нитрон S-3. Рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии и энергия активации процесса. Установлено, что лимитирующей стадией процесса сорбции является диффузионный массоперенос.

Серосодержащий волокнистый сорбент Нитрон S-3 был получен обработкой технического волокна Нитрон раствором, содержащим полисульфид натрия и роданид аммония.

Инфракрасные спектры волокна Нитрон S-3, измеренные на спектрометре JR-70, аналогичны ранее изученным ИК-спектрам сорбента Нитрон-Т, содержащим тиоамидные и карбоксильные группы [1]. Основное отличие ИК-спектров Нитрон S-3 состоит в том, что в них отсутствует полоса поглощения $\lambda = 2240 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к нитрильной группе, это свидетельствует о полной инверсии нитрильных групп в тиоамидные и карбоксильные группы.

Цель работы – исследование кинетики сорбции ионов серебра(I) волокнистым сорбентом Нитрон S-3, определение лимитирующей стадии массопереноса при сорбции и выбор математической модели кинетики применительно к исследуемому процессу. Методом электронно-зондового микроанализа была изучена сорбция ионов серебра(I) волокном Нитрон S-3. Микрофотографии и концентрационные профили получены на растровом электронном микроскопе PSEM-500 “Philips” со спектрометром энергетической дисперсии “EDAX”.

На фотографиях срезов волокон Нитрон S-3 (рис. 1а - 1в) наблюдается распределение ионов серебра(I) в полимерной матрице при различных временах сорбции¹. Как видно из фотографий, в отличие от ионообменных смол, где сорбция осуществляется на границе раздела фаз, в волокнистом сорбенте при определенных временах сорбции достигается равномерное распределение ионов металла по всему сечению волокна. Для таких сорбентов одной из важнейших эксплуатаци-

онных характеристик является скорость переноса вещества. Глубина проникновения диффузанта (осветленная область на микрофотографиях) в единицу времени отражает скорость протекания диффузионного процесса.

Наличие в исследуемом волокне химически активных тиоамидных групп приводит к тому, что диффундирующие ионы вступают с ними в реакцию. Процесс этот необратим и скорость его существенно выше скорости диффузии. При этом ион, вступающий в реакцию, исключается из массопереноса. Таким образом, можно сказать, что диффузия ионов серебра(I) осуществляется в области с движущейся границей, на которой происходит мгновенная химическая реакция [2].

Математически данная задача может быть представлена в виде уравнения диффузии (II закон Фика)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

для области $0 < x < \xi$ с дополнительными граничными условиями:

$$c = c^0 \text{ при } x = 0,$$

$$c = 0 \text{ при } x = \xi,$$

$$-D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=\xi} = E \frac{\partial \xi}{\partial t},$$

где c – концентрация диффузанта в зоне реакции; c^0 – поверхностная концентрация диффундирующего вещества, мгновенно устанавливающаяся на границе; $x = 0, \xi$ – координата диффузионной границы, зависящая от времени; D – коэффициент диффузии; E – концентрация функциональных групп в полимере.

¹ Авторы выражают благодарность научному сотруднику Института физической химии РАН В.К. Герасимову за помощь в снятии микрофотографий образцов волокон.

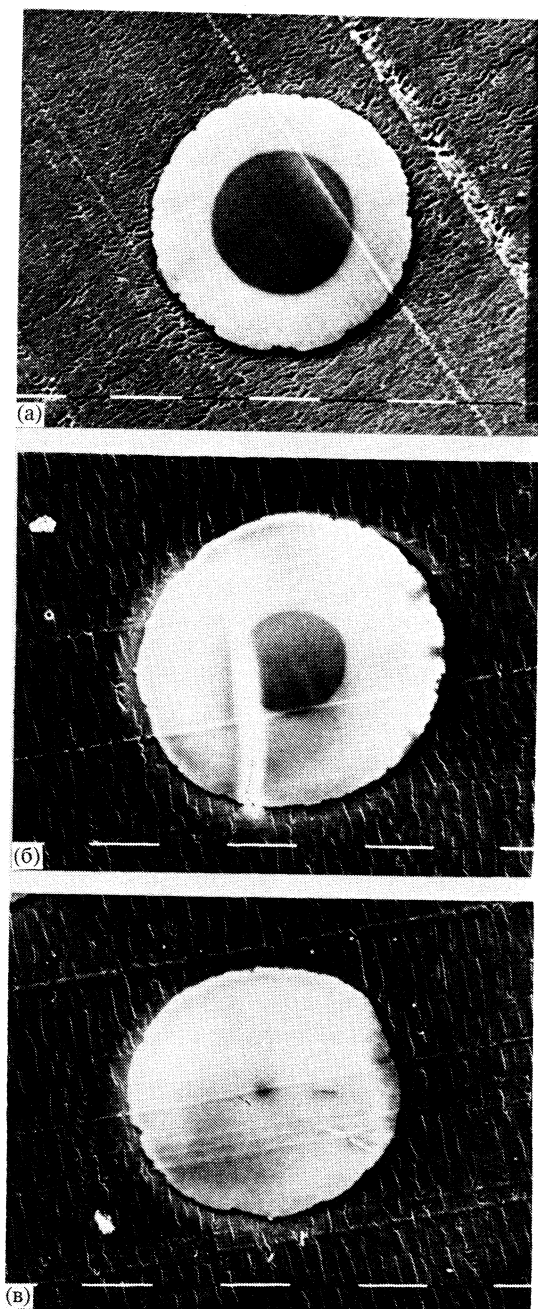


Рис. 1. Срезы волокон Нитрон S-3 после выдерживания в 0.01 н. растворе AgNO_3 при 298 К в течение 1 (а), 17 (б) и 72 ч (в). (Увеличение – 1500.)

Решение для случая бесконечного цилиндра имеет следующий вид:

$$\xi = 2\lambda(Dt)^{1/2},$$

где параметр λ находится из уравнения, полученного при решении осесимметричной задачи [3]

$$\frac{c^\circ}{E} e^{-\lambda^2} = 4\pi\lambda^2, \quad (1)$$

λ – параметр, характеризующий химическую природу сорбента.

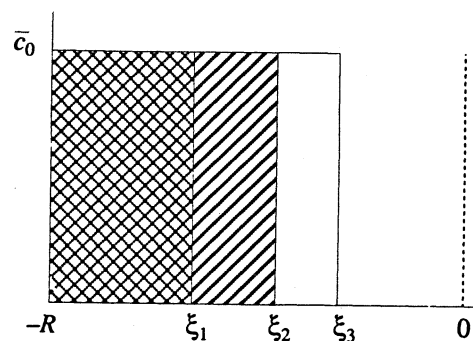


Рис. 2. Профили распределения ионов серебра(I) в волокне Нитрон S-3 в процессе сорбции.

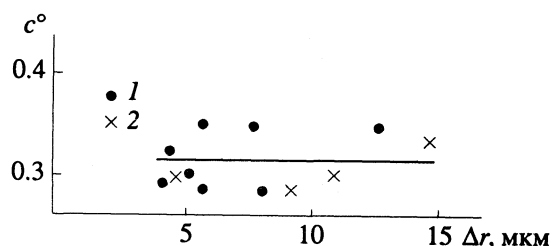


Рис. 3. Зависимости концентрации ионов серебра(I) в полимерной матрице (c° , ммоль/г) от размера диффузионной зоны при различных температурах: 1 – 298, 2 – 210 К.

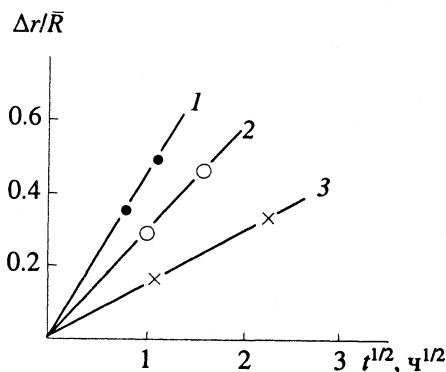


Рис. 4. Зависимости $\Delta r/\bar{R}$ от $t^{1/2}$: 1 – 343, 2 – 318, 3 – 298 К.

Обозначив $c^\circ/E = Q/\chi\alpha\rho$, где χ – коэффициент теплопроводности; α – скрытая теплота плавления; ρ – плотность материала, получаем задачу, идентичную задаче о промерзании (“проблема Стефана”) [3]. Уравнение (1) может быть решено только для случая, когда концентрация c° постоянна во всей диффузионной зоне.

Экспериментальное определение поверхностной концентрации в общем случае представляет собой довольно сложную проблему, но для данного случая можно произвести оценку этой величины. Специально проведенный электронно-зондовый анализ показал, что распределение ионов серебра(I) в диффузионной зоне соответствует

прямоугольному профилю, т.е. концентрация c° в пределах зоны реакции постоянна (рис. 2).

Данные, представленные на рис. 3, подтверждают постоянство концентрации ионов серебра(I) для различных размеров диффузионной зоны и температур.

Движение зоны реакции описывается уравнением:

$$\Delta r = 2\lambda (Dt)^{1/2}. \quad (2)$$

Уравнение (2) – основное рабочее уравнение. Параметр λ определяется при решении уравнения (1) методом Ньютона-Рафсона.

Аргумент функции $F(\lambda) = 0$ может быть рассчитан с помощью рекуррентного соотношения:

$$\lambda_{i+1} = \lambda_i - \frac{F(\lambda_i)}{F'(\lambda_i)}. \quad (3)$$

Если принять $a = \frac{E}{c^\circ} 4\pi$, то вместо уравнения (1) имеем

$$F(\lambda) = \lambda^2 - ae^{-\lambda^2} = 0.$$

Тогда в соответствии с уравнением (3) получаем

$$\lambda_{i+1} = \lambda_i - \frac{\lambda_i - ae^{-\lambda_i^2}}{2\lambda_i(1 + ae^{-\lambda_i^2})}.$$

Уравнение (2) можно записать следующим образом:

$$\lambda^2 D = \frac{(\Delta r)^2}{4t}.$$

Коэффициент внутренней диффузии (D) можно выразить через усредненный радиус волокна ($\bar{R}$):

$$\lambda^2 D = \frac{\bar{R}}{4} \operatorname{tg}^2 \alpha,$$

где

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = \left(\frac{\Delta r / \bar{R}}{\Delta t^{1/2}} \right)^2 = \left(\frac{\Delta r}{\bar{R} \Delta t^{1/2}} \right)^2 = \frac{\Delta r^2}{\bar{R}^2 \Delta t}. \quad (4)$$

Коэффициенты внутренней диффузии (D) и энергии активации (E_a) процесса сорбции ионов серебра(I) волокном Нитрон S-3

T, K	$\operatorname{tg} \alpha$	λ	$D \times 10^{10}, \text{см}^2/\text{с}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
298	0.40	0.243	0.22	–
318	0.64	0.256	0.57	37.40
343	1.02	0.258	1.46	34.03

Из графика зависимости $\Delta r / \bar{R}$ от $t^{1/2}$, представленного на рис. 4, был определен $\operatorname{tg} \alpha$, а затем по уравнению (4) рассчитан коэффициент внутренней диффузии.

Величины λ и D и энергии активации (E_a) процессов сорбции ионов серебра(I) волокном Нитрон S-3, определенные по уравнению Аррениуса, приведены в таблице.

Найденный коэффициент диффузии (D) является обобщенной характеристикой транспортных свойств волокна Нитрон S-3 по отношению к ионам серебра(I). Он связан с природой сорбента, а также с коэффициентом диффузии ионов серебра(I) в растворе азотной кислоты. Величины D , E_a и отсутствие зависимости D от температуры сорбции свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузионный массоперенос. На внутридиффузионную стадию, как лимитирующую процесс массопереноса, указывает также наличие линейных участков экспериментальных кинетических кривых в координатах $\Delta r / \bar{R} - t^{1/2}$ (рис. 4) [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якубов Х.М., Цивадзе А.Ю., Бахус Е.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 30. С. 1406.
2. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
3. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 289 с.
4. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986. 280 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРОКСИАЛЮМИНИЕВОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА НА АДсорбЦИЮ *n*-ГЕКСАНА И БЕНЗОЛА

© 1993 г. С. З. Муминов, Д. Б. Гулямова, Э. А. Арипов

Академия наук Республики Узбекистан, Институт химии, Ташкент

Поступила в редакцию 12.10.92 г.

Исследовано влияние термической дегидратации монтмориллонита с интеркалированными полигидроксиалюминиевыми катионами (ПГАК) на адсорбцию и энергетику адсорбции паров бензола и *n*-гексана. По температурной зависимости адсорбции установлено, что переход ПГАК в алюмооксидные кластеры при термической обработке интеркалированной глины приводит к сокращению объема микропор и уменьшению теплоты адсорбции углеводов.

Условия получения, адсорбционные свойства монтмориллонитовой глины, модифицированной полигидроксиалюминиевыми катионами (ПГАК), и теплоты адсорбции на них некоторых веществ описаны в работах [1 - 8]. Установлено, что различные ПГАК при внедрении в обменные позиции монтмориллонита раздвигают слои по оси *c*, создавая глинистые адсорбенты со щелевидной микропористостью. С учетом того, что дегидратирование интеркалированных глин при определенных условиях сопровождается переводом ПГАК в оксидные кластеры [9], в данной работе изучены закономерности изменения адсорбции и теплоты адсорбции паров бензола и *n*-гексана на интеркалированном монтмориллоните с введенными ПГАК, термообработанными при температурах ниже и выше температуры перехода ПГАК в алюмооксидные кластеры.

катионов алюминия в алюмооксидные кластеры типа $Al_2O_3 \cdot qH_2O$.

Адсорбция измерялась гравиметрическим и изостерическими методами. Перед измерением адсорбции модифицированная глина вакуумировалась при 423 и 773 К (до остаточного давления в системе 1.33×10^{-4} Па). Откачка продолжалась в течение 6 ч. Образцы, дегидратированные при указанных температурах, соответственно обозначались ИМАл-1 и ИМАл-2. (Изучая равновесную адсорбцию углеводородов на дегидратированных образцах, можно выявить влияние структурных изменений на адсорбционное взаимодействие адсорбат-адсорбент.) Изотермы адсорбции паров бензола и *n*-гексана (рис. 1) на образцах интеркалированной глины измерялись при 293 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый гидроксиалюминиевый адсорбент был приготовлен обработкой 3%-ной суспензии Na-монтмориллонита раствором гидрохлорида алюминия с молярным соотношением $OH/Al = 2.37$, по методике [10]. При такой основности раствора образуется комплекс с семизарядными ПГАК $[Al_{13}O_4(OH)_{12}(H_2O)_{24}]^{7+}$. На термограмме интеркалированной глины наряду с эндо- и экзоэффектами, характерными для Na-формы минерала, обнаружен слабый экзоэффект при 603 К, связанный с переходом обменных олиго-

Изотерма адсорбции паров бензола на ИМАл-1 оказалась необратимой и характеризовалась узкой петлей гистерезиса в области $p/p_s < 0.2$. Изотермы адсорбции бензола на ИМАл-2 и *n*-гексана, измеренные на двух дегидратированных образцах, были обратимыми и имели форму, характерную для микропористых адсорбентов: значительная адсорбция при начальных относительных давлениях и слабое увеличение ее в широком интервале p/p_s (0.1 - 0.8). Сорбционные объемы дегидратированных образцов модифицированной глины по бензолу (I) и *n*-гексану (II) при

Таблица

Адсорбент	$W (p/p_s = 0.2)$		$W_0 (p/p_s = 0.4)$		$V_s (p/p_s = 1.0)$		W_m	
	I	II	I	II	I	II	I	II
ИМАл-1	0.119	0.094	0.125	0.100	0.144	0.138	0.019	0.038
ИМАл-2	0.086	0.091	0.095	0.100	0.146	0.143	0.051	0.043

различных p/p_s , рассчитанные на основании данных изотерм адсорбции, приведены в таблице.

Адсорбция бензола на ИМАл-1 при малых относительных давлениях значительно превышает адсорбцию на ИМАл-2. Адсорбция n -гексана на ИМАл-1 в этом интервале равновесных давлений также больше, чем на ИМАл-2, но в меньшей степени, чем по бензолу. Объем микропор W_0 интеркалированной глины ИМАл-1 по бензолу превышает объем ИМАл-2 на 24%, а по n -гексану они равны. Начиная с $p/p_s = 0.014$ изотермы n -гексана на дегидратированных образцах постепенно сближаются и в интервале p/p_s от 0.4 до 0.6 совпадают. При более высоких относительных давлениях, наоборот, адсорбция n -гексана на ИМАл-2 больше, чем на ИМАл-1. Адсорбция паров углеводородов при $p/p_s > 0.4$ приводит в основном к заполнению объема мезопор (W_m).

Объемы микропор ИМАл-1 по бензолу и n -гексану составили 87 и 72% от общего объема пор соответственно; образца ИМАл-2 – 65 и 70%. Судя по адсорбционным данным, образец ИМАл-1 обладает более регулярной микропористой структурой, чем ИМАл-2. Сравнивая полные сорбционные объемы при $p/p_s = 1.0$, можно убедиться, что термическая дегидратация в интервале 423 - 773 К приводит к росту V_s по обоим адсорбатам всего на 2 - 4%. Незначительное повышение V_s по бензолу по сравнению с n -гексаном, по-видимому, результат более плотной упаковки молекул бензола в мезопорах при образовании полислоев и капиллярного конденсата. Следовательно, разрушение ПГАК монтмориллонита при термической обработке модифицированного сорбента при температурах выше температуры образования алюмооксидных кластеров вызывает сокращение объема микропор по бензолу и увеличение объема мезопор по обоим адсорбатам.

Энергетические данные определены по температурной зависимости параметров адсорбционного равновесия бензола и n -гексана на интеркалированном монтмориллоните, обработанном при 423 и 773 К. Для этого измеряли семейства изотерм адсорбции паров бензола и n -гексана, соответствующие заполнениям от доли объема микропор до полного насыщения в интервале 250 - 340 К.

По наклону линейных изостер в координатах $\lg p - T^{-1}$ рассчитывали дифференциальные изостерические теплоты адсорбции (Q_{st}) бензола и n -гексана на ИМАл-1 и ИМАл-2. Из рис. 2 видно, что зависимость теплоты адсорбции паров бензола и n -гексана от степени заполнения $\theta = a/a_0$ (где a_0 – предельная адсорбция, т.е. адсорбция при $p/p_s = 0.4$) имеет экстремальный характер. Общим в изменении Q_{st} паров обоих веществ является относительное уменьшение Q_{st} в области заполнения объема микропор при термической дегидратации модифицированной глины. Независимо от условий дегидратации адсорбента максимум на кривых теплот адсорбции бензола и

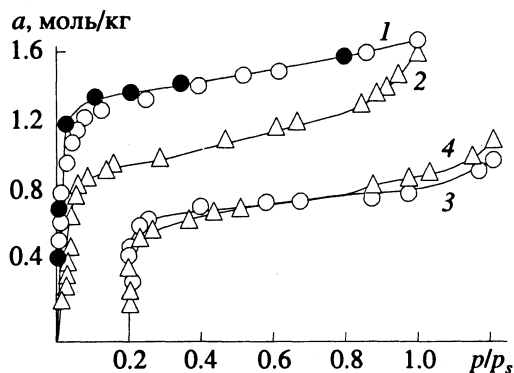


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров бензола (1, 2) и n -гексана (3, 4) на ИМАл-1 (1, 3) и ИМАл-2 (2, 4).

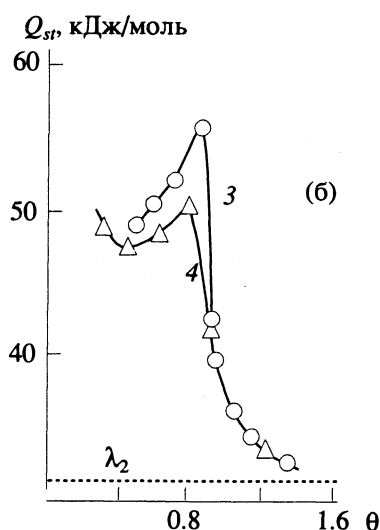
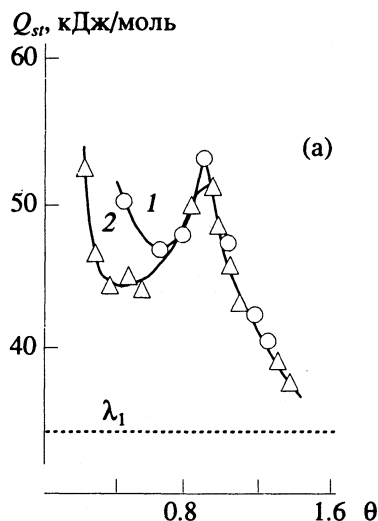


Рис. 2. Дифференциальная изостерическая теплота адсорбции паров бензола (1, 2) и n -гексана (3, 4) на ИМАл-1 (1, 3) и ИМАл-2 (2, 4).

n-гексана обнаруживается при одних и тех же степенях заполнения ($\theta \approx 0.8$). В этой области θ рост температуры предварительной дегидратации адсорбента вызывает уменьшение теплоты адсорбции бензола в большей степени, чем *n*-гексана. Более того, начальный участок кривой теплоты адсорбции бензола на обоих дегидратированных образцах интеркалированной глины имеет ниспадающий характер, что согласуется с изменением Q_{st} бензола от адсорбции на Na-монтмориллоните [11]. Следовательно, в этой области заполнения (как и на Na-форме минерала) молекулы бензола адсорбируются на внешней поверхности интеркалированной глины и из-за неоднородности поверхности величина Q_{st} уменьшается с ростом θ .

Различие в зависимостях теплот адсорбции *n*-гексана на термообработанных образцах интеркалированной глины заключалось в том, что для системы *n*-гексан–ИМАл-2 обнаруживается горизонтальный участок при малых заполнениях ($0.2 < \theta < 0.6$). В этой области заполнения теплота постоянная (~ 51 кДж/моль); затем Q_{st} растет, достигая максимального значения (~ 54 кДж/моль). При адсорбции *n*-гексана на ИМАл-1 при $0.4 < \theta < 0.8$ теплота значительно возрастает (от ~ 50 до 59 кДж/моль). Рост теплоты адсорбции бензола и *n*-гексана при адсорбциях, близких к завершению заполнения объема микропор, обусловлен адсорбцией молекул в щелевидных микропорах интеркалированной глины, характеризующихся большим энергетическим полем. При $\theta > 0.8$ теплота адсорбции бензола и *n*-гексана резко уменьшается, приближаясь к теплоте конденсации объемной фазы (которая для C_6H_6 и C_6H_{14} составляет соответственно 33.8 и 31.5 кДж/моль). Большее уменьшение теплоты адсорбции *n*-гексана и бензола на ИМАл-2, чем на ИМАл-1, по-видимому, обусловлено ослаблением взаимодействия адсорбат–адсорбент (при структурных изменениях адсорбента, вызванных термической обработкой, вследствие перехода ПГАК в алюмооксидные кластеры [9]) и изменением концентрации активных центров, какими являются гидроксисиликатные ионы, гидроксильные группы, свободная кислородная поверхность алюмосиликатных слоев и другие.

Критерием различия во взаимодействии молекул адсорбата, обладающих различным электронным строением, является чистая теплота адсорбции (q), определяемая по разности между дифференциальной теплотой адсорбции и теплотой конденсации. Чистая теплота адсорбции бензола на ИМАл-1 и ИМАл-2 при $\theta = 0.8$ составила 20.1 и 17.6 кДж/моль, а *n*-гексана – 26.5 и 20.5 кДж/моль. Следовательно, величина q для *n*-гексана на соответствующих образцах на 6.4 и 2.9 кДж/моль больше, чем для бензола. Молекулы *n*-гексана в соответствии с геометрией укладываются на наиболее выгодных участках микропор и взаимодействуют с активными центрами и между собой с большей энергией, чем молекулы бензола. Возможно, что π -электроны адсорбированных молекул бензола образуют кольцевой квадруполь и при определенных заполнениях испытывают электростатическое отталкивание, вследствие чего значение q для бензола на интеркалированной глине в области заполнения микропор ниже, чем для паров *n*-гексана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lahav N., Shani U. // Clays and Clay. Min. 1978. V. 26. № 2. P. 107.
2. Matsumoto M., Suzuki M., Takahashi H., Saito Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985. V. 58. № 1. P. 1.
3. Тарасевич Ю.И., Дорошенко В.Е., Руденко В.М., Иванова З.Г. // Коллоидн. журн. 1986. Т. 48. № 3. С. 505.
4. Stacey M.N. // Catalysis Today. 1988. V. 2. P. 621.
5. Гулямова Д.Б., Муминов С.З. Адсорбция, устойчивость, структурообразование в минеральных дисперсиях. Ташкент: ФАН, 1990. С. 49 - 60.
6. Zyla M., Bandoz T. // Polish J. Chem. 1991. V. 65. № 4. P. 673.
7. Гулямова Д.Б., Муминов С.З., Арипов Э.А. // Узб. хим. журн. 1991. № 1. С. 9.
8. Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Арипов Э.А. // Там же. 1991. № 5. С. 62.
9. Pinnavaia T.J. // Sci. 1983. V. 220. № 4595. P. 365.
10. Matsumoto M., Shinoda S., Takahashi H., Saito Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. V. 57. № 7. P. 1795.
11. Муминов С.З., Арипов Э.А. Исследования в области термодинамики и термохимии адсорбции на глинистых минералах. Ташкент: ФАН, 1987. 144 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СЛОЕВ ИЗ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

© 1993 г. Н. В. Каледенкова, В. В. Зайцев

Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию 10.02.93 г.

Показано изменение полярного и дисперсионного вкладов в поверхностное натяжение подложек из полиметилметакрилата ($\gamma_s^p = (23.8 - 60.0) \times 10^{-3}$ Н/м; $\gamma_s^d = (24.2 - 8.3) \times 10^{-3}$ Н/м) в результате их обработки в плазме тлеющего разряда при различных временах обработки ($\tau = 0 - 5400$ с), токах разряда ($I = 0 - 1 \times 10^{-2}$ А), скоростях протока газа ($v = (2.35 - 5.00) \times 10^{25}$ молек/(с м²)). Установлено, что эти изменения обуславливают увеличение энергии взаимодействия жидкого кристалла с подложкой ($W_{\text{св}} = (0.35 - 2.30) \times 10^{-2}$ Дж/м²); индикатором качества модификации поверхности, изменения поверхностного натяжения и энергии взаимодействия жидкого кристалла с подложкой служит однородность цветового поля на микрофотографиях текстур жидкого кристалла, находящегося на поверхности.

В результате взаимодействия плазмы с полимерами наблюдается один из следующих эффектов или их комбинация: электризация, появление диполей, радикалов или функциональных групп, образование или разрушение химических связей и т.д. Перечисленные эффекты обуславливают активирование поверхностей, что означает увеличение поверхностного натяжения, смачивания, адгезии [1, 2]. При этом обработка материалов в тлеющем разряде изменяет только поверхностную структуру слоя материала, т.е. влияет главным образом на их поверхностные свойства [3 - 5].

Для оценки качества обработки поверхности необходимы вещества, которые бы реагировали на изменение поверхностных свойств. Такими индикаторами могут быть жидкие кристаллы [5].

Цель настоящей работы – исследование полярных и дисперсионных вкладов в поверхностное натяжение подложек при модификации их в плазме тлеющего разряда и влияния обработки на взаимодействие модифицированных поверхностей с жидким кристаллом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе методом полива на стеклянные подложки размером $2.5 \times 2.5 \times 10^{-4}$ м² наносились слои из жидкого оргстекла, затем подложки помещались в сушильный шкаф и выдерживались до полного испарения растворителя. Далее пластины-подложки помещались в разрядную трубку (радиус 2.25×10^{-2} м) через кварцевое окно, которое затем тщательно заклеивалось с помощью вакуумной смазки и клея БФ-6. Форвакуумным

насосом достигалась степень разрежения в разрядной трубке до ~ 1.33 Па. Эксперимент проводился в проточном режиме в воздухе при токах разряда 2×10^{-3} и 1×10^{-2} А и давлениях $p_1 = 72.9$, $p_2 = 112.4$ Па. Давление в системе определялось по масляному манометру катетометром В-630. Для каждого давления рассчитывалась скорость протока воздуха в вакуумной системе (v_1 и v_2 соответственно).

Измерения краевых углов полярных жидкостей (дистиллированная вода, этиленгликоль, формамид) осуществлялись методом проецирования капель на экран. Полярный (γ_s^p) и дисперсионный (γ_s^d) вклады в поверхностное натяжение подложки рассчитывались по уравнениям для двух полярных жидкостей (вода и этиленгликоль) [6]:

$$1 + \cos \theta_1 = 2 \left[(\gamma_s^d \gamma_{\alpha_1}^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_{\alpha_1}^p)^{1/2} \right] / \gamma_{\alpha_1},$$

$$1 + \cos \theta_2 = 2 \left[(\gamma_s^d \gamma_{\alpha_2}^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_{\alpha_2}^p)^{1/2} \right] / \gamma_{\alpha_2},$$

где $\theta_{1,2}$ – экспериментально определяемый краевой угол смачивания исследуемой жидкостью с известными значениями полярного ($\gamma_{\alpha_{1,2}}^p$) и дисперсионного ($\gamma_{\alpha_{1,2}}^d$) вкладов в поверхностное натяжение жидкости ($\gamma_{\alpha_{1,2}}$); $\gamma_{\alpha_{1,2}} = \gamma_{\alpha_{1,2}}^p + \gamma_{\alpha_{1,2}}^d$.

Путем введения новых переменных задача сводилась к решению системы линейных неоднородных уравнений. Расчеты γ_s^p и γ_s^d проводились на ЭВМ “ДВК-3”.

Капля жидкого кристалла 4-метоксибензил-иден-4'-бутиланилина (МББА) наносилась на поверхность исследуемого образца, находящегося на вращающейся центрифуге (скорость вращения 23 с^{-1}). Ориентация жидкого кристалла на поверхности наблюдалась с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 при увеличениях $\times 135$ и $\times 300$, а фотографирование оптических картин проводилось микрофотонасадкой МФН-12.

Энергия взаимодействия жидкого кристалла с подложкой рассчитывалась по формуле [7]:

$$W_{s\alpha} = \left[(\gamma_s^p)^{1/2} - (\gamma_\alpha^p)^{1/2} \right]^2 + \left[(\gamma_s^d)^{1/2} - (\gamma_\alpha^d)^{1/2} \right]^2.$$

Для расчета использовались литературные данные γ_α^p и γ_α^d для МББА [8], которые составляли 8.8×10^{-3} и $20.0 \times 10^{-3} \text{ Н/м}$ соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены зависимости краевых углов смачивания полярных жидкостей от времени обработки в плазме. Изменением краевого угла смачивания характеризуется степень плазменной активации полимерных поверхностей. Активирование сопровождается скачкообразным уменьшением краевого угла, которое происходит в течение первых 900 с обработки, затем идет насыщение. Подобные кривые имеют место и при другой скорости потока газа (v_2).

Модификация полимеров в плазме, вызывающая увеличение гидрофильности их поверхностей, сопровождается появлением полярных групп ($-\text{C}=\text{O}$, $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, $-\text{OH}$) в результате окисления поверхности полимера. С ростом тока разряда и скорости потока газа происходит уменьшение краевых углов смачивания, так как увеличивается поток активных частиц, идущих на подложку (атомы O в основном и возбужденном состоянии, кванты УФ-излучения, метастабильные молекулы, озон и ионы O_2^+ , O^+). Это влияет на процесс образования полярных групп, изменяет макрорельеф поверхности.

Обработка полимера в плазме приводит к увеличению полярного вклада в поверхностное натяжение подложки ($\Delta\gamma_s^p \leq 36 \times 10^{-3} \text{ Н/м}$) и уменьшению дисперсионного вклада ($\Delta\gamma_s^d \leq 16 \times 10^{-3} \text{ Н/м}$) (рис. 2). При этом суммарное поверхностное натяжение ($\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$) увеличивается. Наблюдаемые изменения полярной составляющей поверхностного натяжения определяют в основном изменения краевых углов смачивания.

Изменение поверхностных свойств подложки оказывает влияние на энергию взаимодействия подложки с жидким кристаллом (рис. 3). Энергия взаимодействия ($W_{s\alpha}$) увеличивается до определенного значения в течение 900 с и выходит затем на насыщение. Причиной этого является диполь-дипольное взаимодействие жидкого кристалла на полярной поверхности, которое определяет планарную ориентацию молекул жидкого кристалла с анизотропией диэлектрической про-

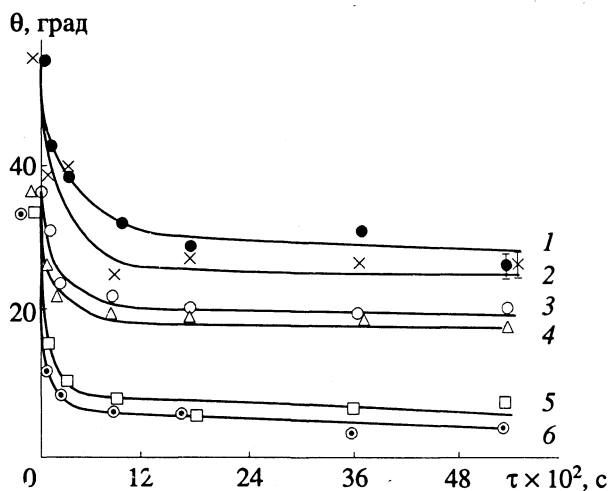


Рис. 1. Зависимости краевого угла смачивания (θ) водой (1, 2), этиленгликолем (3, 4) и формамидом (5, 6) от времени обработки подложки в плазме τ при различных величинах тока: 1, 3, 5 — 2×10^{-3} , 2, 4, 6 — $1 \times 10^{-2} \text{ А}$.

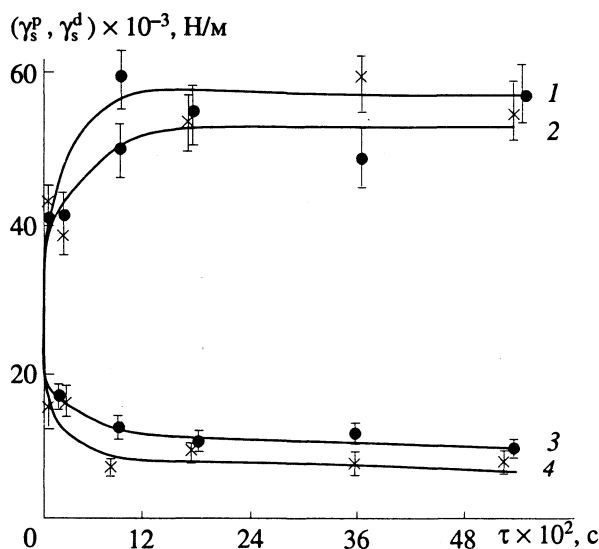


Рис. 2. Изменение полярного γ_s^p (1, 2) и дисперсионного γ_s^d (3, 4) вкладов в поверхностное натяжение подложки в зависимости от времени обработки в плазме τ при различных величинах тока: 1, 4 — 1×10^{-2} , 2, 3 — $2 \times 10^{-3} \text{ А}$.

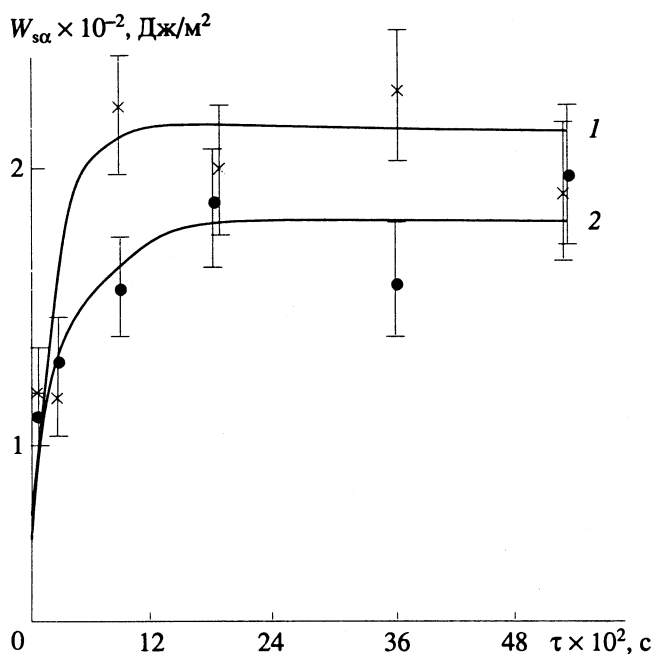


Рис. 3. Изменение энергии взаимодействия жидкого кристалла с подложкой (W_{sa}) в зависимости от времени обработки в плазме τ ; 1 – 1×10^{-2} ; 2 – 2×10^{-3} А.

нищаемости $\Delta\epsilon < 0$ (дипольный момент перпендикулярен оси молекулы).

При наблюдении в поляризационный микроскоп оптических картин исследовалась ориентация МББА на необработанной и обработанной в плазме подложках. На необработанной подложке возникала картина в виде областей различного цвета, на обработанной – цветная картина, однородность которой увеличивалась с ростом времени обработки в плазме. Причиной цветовой окраски является двулучепреломление света в слое МББА, в результате которого происходит интерференция света. Такая окраска имеет место при малых толщинах слоя жидкого кристалла на необработанной в плазме поверхности. Молекулы жидкого кристалла располагаются участками под различными азимутальными углами в плоскости подложки. На обработанной в плазме поверхности молекулы ориентируются в направлении, согласованном с потоком плазмы в электрическом поле. Поворот столика поляризационного микроскопа до совпадения плоскости поляризатора или анализатора с выстроенной оптической осью жидкого кристалла приводит к регистрации эффекта прохождения света через два скрещенных поляроида.

Увеличение однородности ориентации связано с увеличением энергии взаимодействия жидкого кристалла с подложкой и свидетельствует о том, что молекулы жидкого кристалла располагаются на полярной поверхности по принципу плотнейшей упаковки, которая энергетически более выгодна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов С.И. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 3. С. 253.
2. Венгерская Л.Э., Гильман А.Б., Потапов В.К., Тузов Л.С. // Всесоюз. семинар по теории и практике плазмохимической обработки тканей и полимерных пленок. Тез. докл. Иваново, 1991. С. 11.
3. Ткачук Б.В., Колотыркин В.М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977. С. 205.
4. Зайцев В.В., Каледенкова Н.В. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1987. № 4. С. 71.
5. Зайцев В.В., Каледенкова Н.В. // Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. Тез. докл. Рига, 1991. С. 183.
6. Лукьянченко Е.С., Григос В.И., Козунов В.А., Грибова С.Б. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 10. С. 124.
7. Лукьянченко Е.С., Козунов В.А., Григос В.И., Грибова С.Б. // Там же. 1985. № 2. С. 121.
8. Кан Ф.Д., Тейлор Г.Н., Шонхорн Г. // Тр. ин-та инженеров по электротехнике и радиоэлектронике. 1973. Т. 61. № 7. С. 28.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.138:543.022

СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ TiO_2 -ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

© 1993 г. В. С. Гурин, В. П. Порошков, К. Н. Каспаров, Е. А. Тявловская, Н. И. Кунцевич

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск*

Поступила в редакцию 26.11.92 г.

Особенности состояния частиц серебра в пленочной системе Ag-TiO_2 , в которой присутствие частиц или облучение создают условия для избирательного электроосаждения металла на поверхность, изучены при помощи электрохимических методик, электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. При концентрациях серебра на поверхности 10^{14} - 10^{16} ат/см² установлено присутствие частиц размером 5 - 100 нм и обнаружено заметное взаимодействие Ag с поверхностью пленки TiO_2 .

Известная [1 - 4] возможность избирательного химического и электрохимического осаждения металлов на поверхность пленок диоксида титана из водных растворов, содержащих ионы соответствующих металлов, определяется тем, что скорость процесса как в случае химического, так и электрохимического осаждения существенно возрастает на участках поверхности, модифицированных частицами металла (Ag , Pd , Ni и др.). При содержании серебра 10^{14} - 10^{16} ат/см² появляется возможность реализовать селективное электрохимическое осаждение металлической фазы на модифицированные участки пленок. При этом скорость электрохимического осаждения на них в 10 и более раз выше (в зависимости от способа формирования пленки TiO_2 , концентрации ионов металла в растворе, значения потенциала электроосаждения и др.), чем на не содержащие серебра участки пленки, а процесс электроосаждения протекает при потенциалах на 100 мВ более положительных, чем на немодифицированных участках пленок TiO_2 .

Свойства микрогетерогенных систем типа оксид-мелкие частицы металла, в которых оксид играет роль носителя, в значительной степени зависят от специфики взаимодействия металлических частиц с носителем [5]. Важную роль также может играть кислород, адсорбированный из атмосферы на поверхность полупроводника и частиц металлов [6, 7]. В случае системы TiO_2 -частицы Ag селективность процесса электрохимического осаждения металла, выражающаяся в изменении кинетики процесса и снижении перенапряжения по сравнению с осаждением на пленках TiO_2 без серебра, может быть обусловлена особенностями взаимодействия частиц Ag с пленкой TiO_2 . Предыдущие исследования в основном касались электро- и фотоэлектрохимических характеристик указанной системы [8], и состоя-

ние серебра на поверхности TiO_2 оставалось невыясненным. Комплексное использование электрохимических методик, электронной микроскопии (ЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволило нам более детально изучить особенности состояния частиц в электрохимически активной системе Ag-TiO_2 , в которой присутствие частиц серебра или облучение создают условия для избирательного электроосаждения металла на поверхность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки TiO_2 получали на поверхности металлического титана гидролизом раствора полибутилтитаната с последующим прогревом полученной аморфной пленки при температуре 450 - 500°C в течение 1ч, приводящим к формированию поликристаллической пленки TiO_2 анатазной модификации. Электрохимическое осаждение серебра на поверхность Ti-TiO_2 -электродов проводили из раствора, содержащего AgNO_3 с концентрацией 10^{-5} - 10^{-3} моль/л (фоновый электролит - раствор KNO_3 концентрации 0.25 моль/л). Все электрохимические эксперименты с TiO_2 -электродами проводили на воздухе при температуре 293 К. Спектры РФЭС записывали на электронном спектрометре ЭС 2401 с использованием магниевого источника рентгеновского излучения ($h\nu = 1253.6$ эВ). Для калибровки спектров использовали линию $1s$ углерода с энергией связи 284.6 эВ [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Присутствие серебра на поверхности пленок TiO_2 регистрируется при анодной поляризации электродов по пикам тока окисления как непосредственно после катодного осаждения расчетного

количества серебра, так и через длительное (несколько суток) время хранения таких электродов на воздухе при комнатной температуре (рис. 1). Потенциалы окисления частиц электроосажденного Ag смещены в отрицательную сторону по сравнению с потенциалом окисления массивного серебра (+0.6 В, относительно насыщенного хлорсеребряного электрода (х. с. э.)): от +450 мВ при содержании серебра 10^{14} ат/см² до +500 мВ — при 10^{16} ат/см². Это, очевидно, связано с известным размерным эффектом для редокс-потенциалов малых частиц металлов [10], и указанные величины потенциалов могут дать оценку размеров частиц, которые в зависимости от содержания на поверхности серебра составляют 10 - 50 нм, что согласуется с ЭМ-данными. Кулонометрический расчет количества восстанавливаемого серебра показывает, что выход по току при его осаждении близок к 100% на этом типе электродов, в то время как количество электричества, соответствующего пикам окисления, значительно меньше, чем необходимо для окисления всего осажденного серебра.

Согласно результатам ЭМ-исследования, в процессе гальваностатического осаждения серебра на поверхность поликристаллической пленки TiO_2 первоначально образуются частицы минимально различного с помощью ЭМ размера (10 нм и менее) с концентрацией 10^{10} - 10^{11} см⁻² и небольшое количество (10^8 см⁻²) частиц с размерами 20 - 100 нм (рис. 2а). На последующих стадиях осаждения, которое проводили при постоянной плотности тока, доля малых частиц уменьшается, но при количестве серебра 10^{15} ат/см² общая концентрация частиц остается довольно высокой (до 10^{10} см⁻²) (рис. 2б). При дальнейшем осаждении (содержание серебра 10^{16} ат/см²) концентрация частиц увеличивается, но уже преобладающими становятся частицы с размерами 20 - 100 нм (рис. 2в).

РФЭС-спектры TiO_2 -электродов, не содержащих осажденного серебра и содержащих различное его количество, приведены на рис. 3. Видно, что на поверхности образцов в основном присутствуют атомы Ti и O в виде TiO_2 (энергия связи $E_{\text{св}} = 458.1 \pm 0.1$ и 529.2 ± 0.1 эВ соответственно для 2p- и 1s-состояний атомов Ti и O). Пик кислорода имеет асимметричную форму, что можно приписать присутствию на поверхности гидроксильных групп и адсорбированных молекул O_2 и H_2O ($E_{\text{св}} = 530.8 \pm 0.1$ и 531.5 ± 0.1 эВ для 1s-состояния атома O). После ионной очистки поверхностного слоя на глубину 1 - 2 нм (спектр б на рис. 3) сигналы от адсорбированных из воздуха молекул O_2 и H_2O полностью исчезают. Для образцов, не содержащих серебро и содержащих его в малых количествах, частичная асимметрия пика, сохраняющаяся и после ионной очистки, может быть связана с гидроксильными группами на поверхности пленки TiO_2 , а сигнал 1s-электронов углерода,

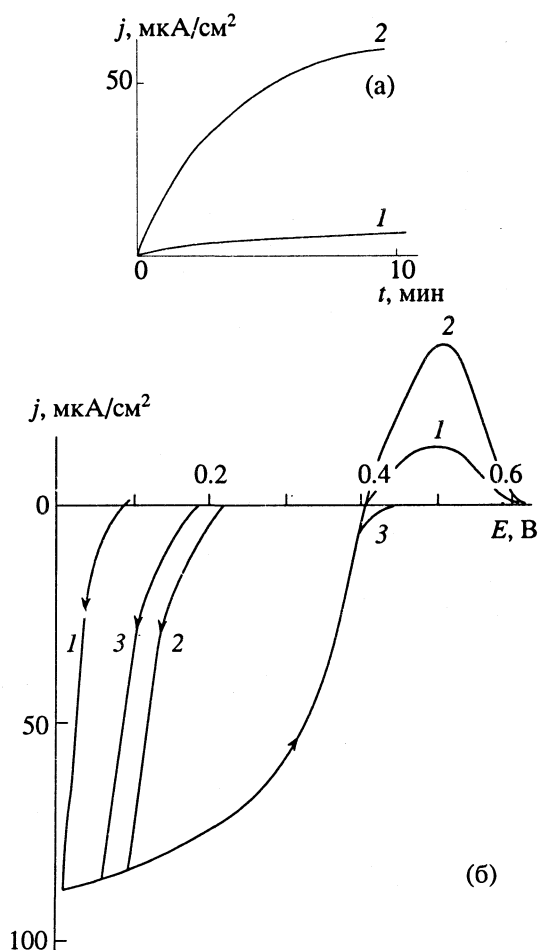


Рис. 1. Кинетические кривые последующего осаждения серебра на немодифицированных (1) и модифицированных (2) пленках TiO_2 (а) и потенциодинамические кривые процессов осаждения и последующего окисления серебра на поверхности пленочных TiO_2 -электродов: 1 — немодифицированных, 2 — модифицированных серебром при его содержании 10^{15} ат/см², 3 — таких же, модифицированных после обработки в HNO_3 .

который сохраняется и после травления, по-видимому, обусловлен остатками органических соединений, присутствующих в пленке после получения ее гидролитическим способом.

На электродах, модифицированных серебром (10^{15} - 10^{16} ат/см²), регистрируется линия серебра в $3d_{5/2}$ -состоянии с несколькими значениями $E_{\text{св}}$ (рис. 3б и 3в), параметры спектра которой практически не изменяются в результате кратковременной ионной очистки поверхности. На образцах при содержании серебра 10^{15} ат/см² наблюдается довольно слабый сигнал $3d_{5/2}$ -формы серебра с $E_{\text{св}} = 367.2 \pm 0.1$ эВ (рис. 3б), а при большем количестве серебра интенсивность сигнала достаточна для отнесения к нескольким формам серебра с различным относительным содержанием. При осаждении серебра в количестве 10^{14} ат/см² и меньше на поверхность TiO_2 -пленки

РФЭС-спектр для Ag записать не удастся, хотя методом ЭМ фиксируются мелкие частицы (рис. 2а) размером 5 - 20 нм.

Следует заметить, что в РФЭС-исследованиях серебра, находящегося в ультрадисперсном состоянии в матрице TiO_2 (а также ей подобной SiO_2), отмечались [11 - 13] как положительные, так и отрицательные химические сдвиги $E_{\text{св}}$, причем, если первые довольно отчетливо интерпретировались за счет размерного эффекта при изучении зависимости $\Delta E_{\text{св}}$ от количества введенного металла, то отрицательные относились к сильному взаимодействию с матрицей. В нашем случае для Ag также имеют место положительные и отрицательные химические сдвиги $E_{\text{св}}$ (рис. 3в).

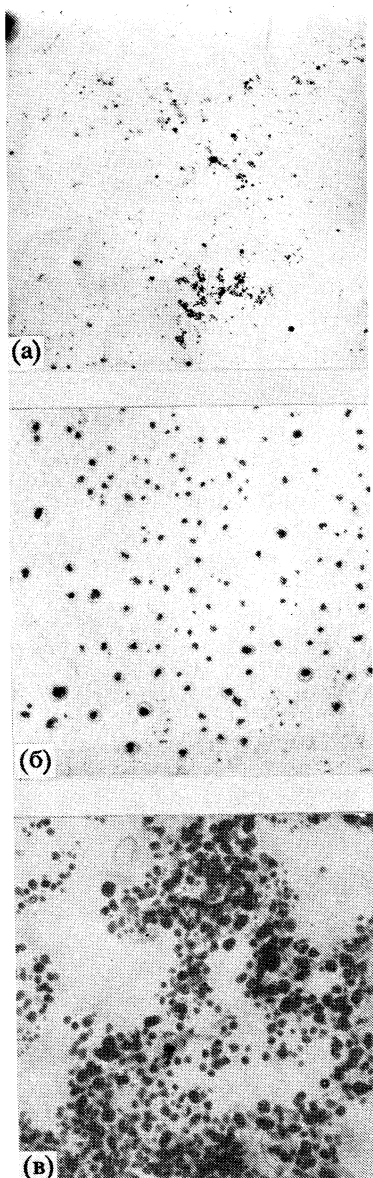


Рис. 2. ЭМ-снимки поверхности пленок TiO_2 , содержащих различное количество электроосажденного серебра: 10^{14} (а), 10^{15} (б), 10^{16} ат/см² (в).

Положительные ($E_{\text{св}} = 368.4 \pm 0.1$ эВ) не показаны на рис. 3 и исчезают после ионной очистки поверхности образца. Их можно связать с процессом окисления поверхности частиц серебра, так как во время экспериментов не исключался контакт образцов с кислородом воздуха. Отрицательные химические сдвиги ($E_{\text{св}} = 367.7 \pm 0.1$ и 366.4 ± 0.1 эВ) могут свидетельствовать о том, что Ag присутствует на поверхности не только в виде металла с нулевой степенью окисления ($\Delta E_{\text{св}} = 0$), но и взаимодействует с поверхностью в рассматриваемых пленках ($\Delta E_{\text{св}} < 0$).

Изучаемые пленки, по-видимому, можно отнести к разряду систем, для которых свойственно сильное взаимодействие металл-носитель [5]. Часто наблюдающийся для подобных систем размерный эффект, который обычно приводит к увеличению $E_{\text{св}}$ [14, 15], здесь практически не проявляется из-за достаточного больших размеров частиц. Так, при содержании серебра 10^{16} ат/см² размер осажденных частиц Ag составляет 20 - 100 нм. Для таких частиц энергетические характеристики практически совпадают с величиной $E_{\text{св}}$ для массивного металлического серебра. Наблюдаемые существенные смещения в сторону меньших значений $E_{\text{св}}$ по сравнению с положением пика для массивного серебра ($E_{\text{св}} = 367.7$ и 366.4 эВ) могут быть вызваны особенностями взаимодействия Ag с поверхностью, например, с кислородом ОН-групп, наличие которых на поверхности пленок TiO_2 известно [16]. Подтверждением взаимодействия электрохимически осаждаемых частиц Ag с TiO_2 посредством поверхностных ОН-групп может служить изменение формы пика $1s$ -состояния кислорода для образца с большим содержанием Ag (рис. 3в) и усложнение структуры пиков титана $2p_{3/2}$ -состояния. Однако возможные сигналы от иных валентных состояний Ti, например Ti(III), об образовании которого в других системах металл-оксид сообщалось в работе [5], отсутствуют.

Отрицательное смещение величины $E_{\text{св}}$ может быть следствием энергетической близости между уровнем серебра $3d_{5/2}$ [15, 17] и дном p -зоны TiO_2 [18] в области 4 - 6 эВ, приводящим к перераспределению электронной плотности. Этот эффект подобен наблюдавшемуся в работах [12, 19] значительному отрицательному сдвигу (0.5 - 1.4 эВ) величины $E_{\text{св}}$ для Au и Pd на полупроводниках InP и Te соответственно. Из результатов исследования пленочных систем Ag- TiO_2 методом электроотражения [8] также следует факт значительного перераспределения электронной плотности между валентными зонами Ag и TiO_2 из-за взаимодействия частиц серебра с диоксидом титана, приводящего к формированию поверхностных состояний с различной глубиной залегания в запрещенной зоне TiO_2 .

На основании сопоставления интенсивностей пиков на РФЭС-спектре (рис. 3в) можно заключить, что количество серебра, взаимодействующего с

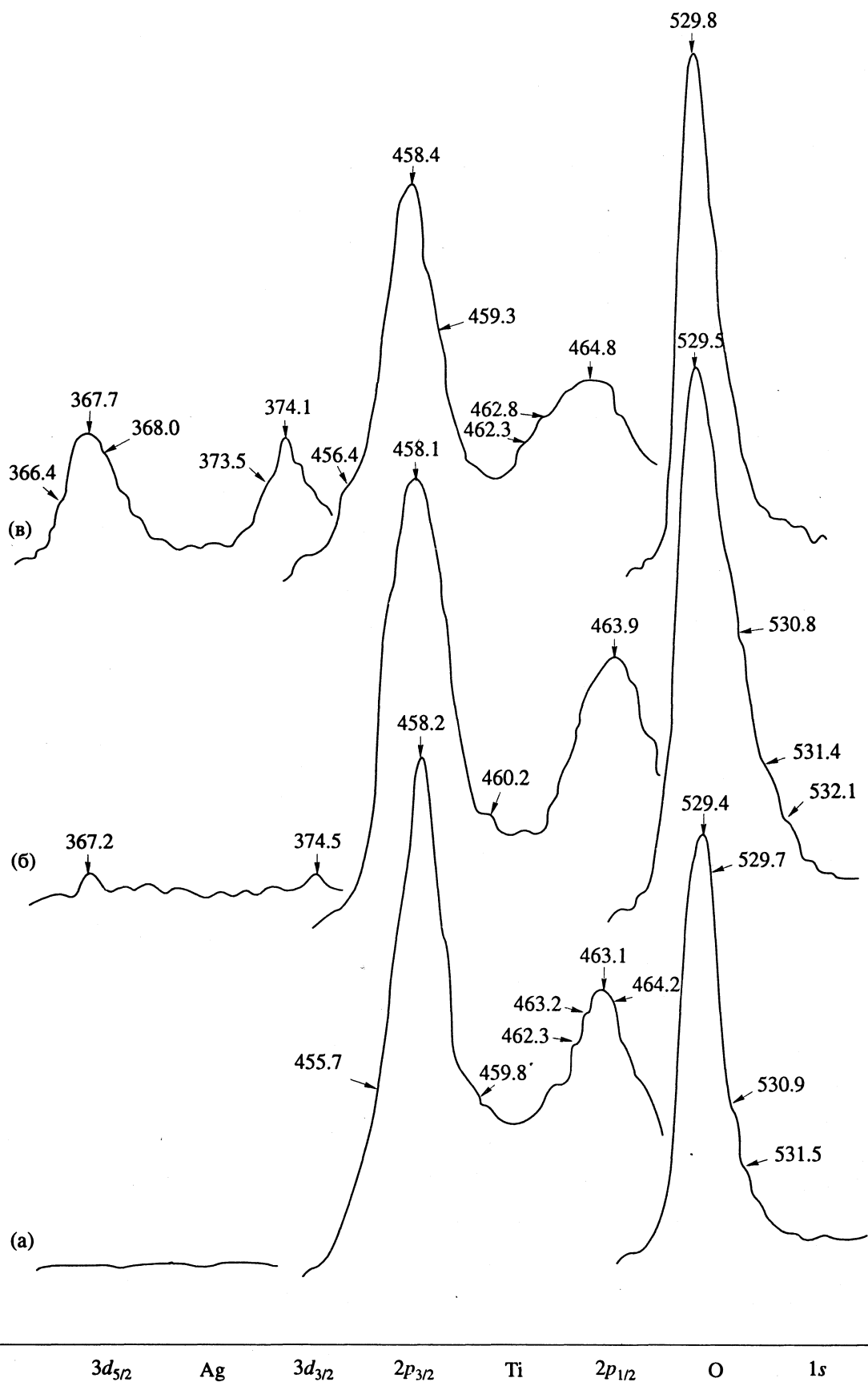


Рис. 3. РФЭС-спектры пленок TiO_2 , немодифицированных (а) и модифицированных электроосажденным серебром в количестве 10^{15} (б) и 10^{16} ат/см² (в).

поверхностью, в 1.5 - 2 раза больше, чем $\text{Ag}(0)$ (см. ниже). При меньшем содержании серебра также наблюдается значительное отрицательное смещение $E_{\text{св}}$ (рис. 3б и 3в). В целом, относительно небольшая интенсивность сигналов для $3d_{5/2}$ -состояния серебра может быть вызвана известным фактом развитости поверхности изучаемых TiO_2 -пленок [20], в результате чего значительная часть серебра может не проявляться на РФЭС-спектре.

При анодном окислении электроосажденного серебра также проявляется специфический характер взаимодействия частиц металла с подложкой. Так как часть серебра восстанавливается за счет бестокового осаждения путем окисления донорных дефектов и примесей в пленке оксида [8], то при электрохимическом окислении только такого типа частицы Ag переходят в раствор, а серебро, осажденное на бездефектной поверхности, не окисляется при потенциалах окисления малых частиц серебра из-за промежуточного пограничного слоя (рис. 1). При повторном цикле поляризации пик анодного тока окисления может исчезать полностью (при нормальном катодном осаждении), так как уже в первом цикле все частицы, осажденные на дефектах, окислились. Это может служить объяснением несоответствия количества серебра, осажденного при катодной поляризации и окисленного в анодном процессе, рассчитанного на основании поляризационных кривых. Прочность связи частиц Ag с поверхностью TiO_2 подтверждается также и тем, что после травления концентрированной HNO_3 на поверхности фиксируются остатки Ag , и последующее электрохимическое осаждение металлической фазы происходит с меньшим перенапряжением (рис. 1).

В целом, можно выделить три формы существования серебра в данной системе: сильно взаимодействующие с подложкой частицы (либо поверхностные области частиц, контактирующих с TiO_2), $\text{Ag}(I)$ – окисленное (в основном кислородом) серебро и $\text{Ag}(0)$ – слабо взаимодействующее с подложкой и не имеющее непосредственного электрического контакта с электродом. Можно предположить, что стабильность системы Ag-TiO_2 обусловлена сильным взаимодействием серебра с подложкой. Такое состояние серебра на поверхности, по-видимому, и является ответственным за специфику электрохимического и фотоэлектрохимического поведения системы Ag-TiO_2 .

Таким образом, на основании полученных результатов и литературных данных можно предложить следующее описание исследуемой системы $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, для которой характерен эффект избирательного электроосаждения металла из раствора. Диоксид титана представляет собой достаточно однородную поликристаллическую пленку. Частицы Ag с размерами 5 - 100 нм (в зависимости от условий получения большинство частиц имеют размеры в более узких пределах) равномерно распределены по поверхности

пленки. Имеет место значительное взаимодействие частиц Ag с поверхностью пленки TiO_2 , что и обуславливает высокую эффективность протекания электрохимических процессов, и в частности избирательное электроосаждение Ag . Указанные особенности состояния серебра в системе $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ могут обеспечивать ее специфическое поведение в процессах осаждения и возможность создания металлических пленок заданной конфигурации.

Авторы выражают благодарность В.В. Свиридову за обсуждение результатов и полезные замечания.

Данная работа выполнена при частичном финансировании Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В. Свиридова. Минск: Университетское, 1987. 270 с.
2. Стрельцов Е.А., Свиридов В.В., Лоборевич И.И. // Докл. АН Беларуси. 1992. Т. 36. № 2. С. 132.
3. Порошков В.П., Гуринов В.С. // Актуальные вопросы современной химии. Тез. докл. II респ. конф. Минск. 1991. С. 47.
4. Порошков В.П., Гуринов В.С., Кунцевич Н.И. // Применение электронной микроскопии в науке и технике. Тез. докл. III респ. научно-техн. конф. Минск 29 - 30 окт. 1991 г. Минск, 1991. С. 41.
5. Алексеев О.С., Рындин Ю.А. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 4. С. 765.
6. Poppa H. // Thin Solid Films. 1976. V. 37. № 1. P. 43.
7. Parmigiani F., Kay E., Bagus P.S. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1990. V. 50. № 1/2. P. 39.
8. Кулак А.И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. Минск: Университетское, 1986. С. 191.
9. Нефедов В.И. Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. С. 136.
10. Plieth W.J. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 16. P. 3166.
11. Bastl Z. // Известия по Химии (Болгарской АН). 1989. V. 22. № 2. P. 173.
12. Kohiki S., Ikeda S. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 6. P. 3786.
13. Wertheim G.K., Di Cenzo S.B. // Ibid. 1988. V. 37. № 2. P. 844.
14. Di Cenzo S.B., Wertheim G.K. // Comments Solid State Phys. 1985. V. 11. № 5. P. 203.
15. Apai G., Lee S.-T., Mason M.G. // Solid State Communication. 1981. V. 37. № 3. P. 213.
16. Василевская Е.И., Порошков В.П., Кунцевич Н.И., Свиридов В.В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 227.
17. Wertheim G.K., Di Cenzo S.B., Buchanan D.N.E. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 8. P. 5384.
18. Губанов В.А., Ивановский А.Л., Рыжков М.В. Квантовая химия в материаловедении. М.: Наука, 1987. С. 137.
19. Mason M.G. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. № 2. P. 748.
20. Свиридов В.В., Соколов В.Г., Браницкий Г.А. // J. Signalaufz. - Mater. 1984. Т. 12. № 4. С. 211.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРБЕНЗОЛОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ CuO МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 1993 г. А. А. Давыдов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа, Новосибирск

Поступила в редакцию 31.08.92 г.

Установлено, что при адсорбции хлорбензола и дихлорбензолов на CuO происходит образование фенолятных поверхностных соединений за счет гетеролитической диссоциации $\text{C}-\text{Cl}$ -связи. При повышенных температурах взаимодействия и в присутствии кислорода в газовой фазе показано формирование более окисленных структур, содержащих COO -группы и образующихся при раскрытии кольца. Образование такого типа соединений подтверждено ИК-спектрами адсорбированного малеинового ангидрида. Обсужден характер превращения хлорбензолов на поверхности CuO , проведено сравнение с процессами, имеющими место на ванадийсодержащих катализаторах их парциального превращения.

Характер активности углеводородов и направление их превращений, как было показано на примере олефинов [1], определяются типом катализатора. По-видимому, эти закономерности должны сохраняться и в случае превращения более сложных молекул. Ранее нами было изучено взаимодействие хлорбензолов с поверхностью ванадийсодержащего оксидного катализатора, являющегося селективным катализатором превращения хлорбензолов в хлормалеиновый ангидрид [2, 3]. С применением метода ИК-спектроскопии было прослежено превращение исходных молекул на поверхности в продукты парциального окисления. По-видимому, характер активации хлорбензолов в случае катализаторов полного окисления должен отличаться. Поэтому для сравнения характера их активации на катализаторах парциального и полного окисления, выяснения строения и свойств поверхностных соединений, образующихся при взаимодействии хлорбензолов с катализаторами их полного окисления, в данной работе были изучены ИК-спектроскопические проявления взаимодействия хлорбензолов с оксидом меди, являющимся одним из наиболее активных катализаторов полного окисления [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образце CuO ($\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$), приготовленном по методике [5] и представлявшем собой таблетку площадью 3.5 см^2 и массой 50 мг. Инфракрасные спектры регистрировали на спектрометре UR-20 при комнатной температуре в специальной кювете, позволявшей осуществлять обработку образца в вакууме и кислороде при повышенных температурах вплоть до 773 К, проводить адсорбцию и десорб-

цию газов и паров и регистрацию спектров с компенсацией газовой фазы адсорбата. Для получения окисленной поверхности образец прогревали в кислороде при 673 К в течение 0.5 ч с последующим вакуумированием при комнатной температуре.

Адсорбаты были хроматографической чистоты и перед адсорбцией подвергались фракционированной дистилляции в вакууме.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 1 (спектр 2), уже при 353 К и времени контакта ~ 7 мин в спектре хлорбензола, адсорбированного на CuO , наблюдается появление интенсивных полос поглощения (п. п.) 1170, ~ 1260 , 1485 и 1590 см^{-1} . Эти полосы, но малой интенсивности, проявляются в спектре и при 293 К. Увеличение времени контакта приводит к некоторому росту интенсивности всех указанных п. п.

Взаимодействие при 373 К (спектр 3) мало изменяет вид спектра, тогда как увеличение температуры взаимодействия до 473 К (спектр 4) вызывает появление двух новых интенсивных п. п. 1430 и 1550 см^{-1} , а также слабого поглощения при 1660 см^{-1} .

Анализ изменений полученных спектров в процессах адсорбции и десорбции показывает, что первоначально наблюдаемые (при низких температурах адсорбции) п. п. изменяются согласованно. Это может свидетельствовать о принадлежности обсуждаемых п. п. одному и тому же типу поверхностного соединения.

Отнесение узких и достаточно интенсивных п. п. 1485 и 1590 см^{-1} к колебаниям кольца не вызывает сомнений. В то же время сопоставление наблюдаемого нами спектра со спектром

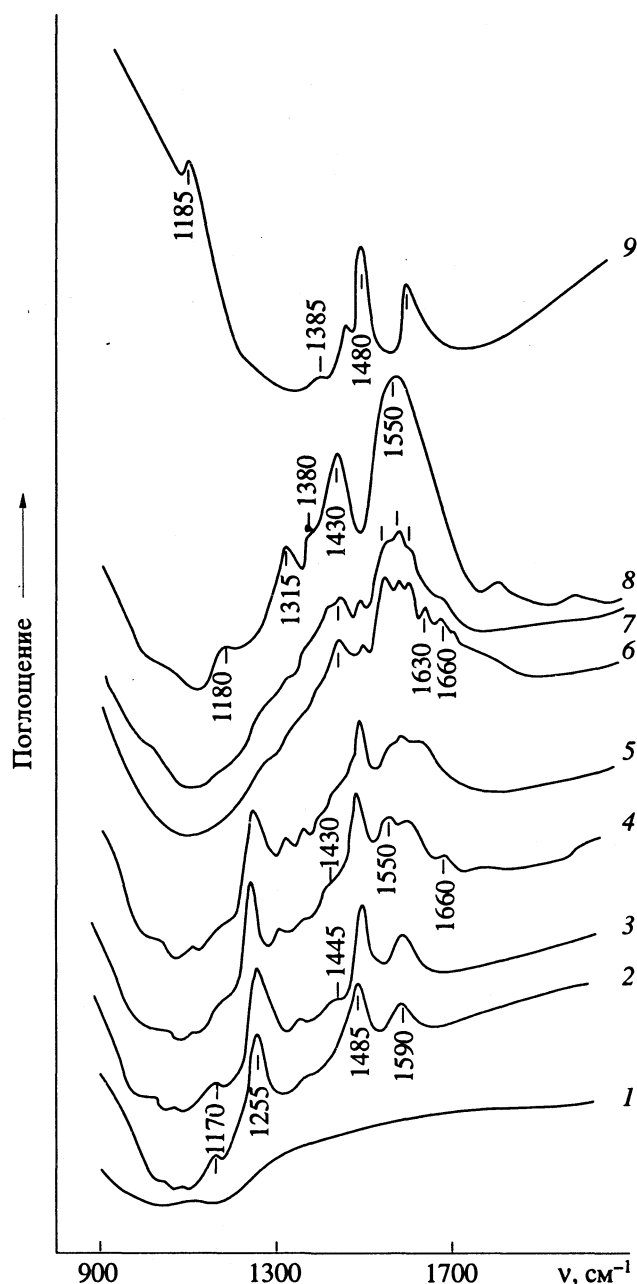


Рис. 1. ИК-спектры окисленного образца CuO (1), после адсорбции хлорбензола при 353 (2), 373 (3), 473 К (4), последующего напуска O_2 при 293 К (5) и прогрева при 473 К в течение 1.5 (6) и 30 мин (7); 8 – ИК-спектр малеинового ангидрида, адсорбированного при 293 К на CuO ; 9 – ИК-спектр хлорбензола, адсорбированного при 293 К на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$.

хлорбензола, адсорбированного в виде π -комплекса на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ¹ (рис. 1, спектр 9) [2] и спектром индивидуального хлорбензола [6] указывает на существенные различия в характере адсорбции хлорбензола на CuO по сравнению с $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. Наблюдаются существенные отличия

и от спектра индивидуального хлорбензола. Так, в спектре хлорбензола, адсорбированного на CuO , отсутствует характерная для индивидуального хлорбензола и его π -комплекса п. п. $\sim 1080 \text{ см}^{-1}$, отнесенная к колебаниям связи $\text{C}-\text{Cl}$, [2, 3] и присутствует интенсивная п. п. 1260 см^{-1} , не появляющаяся как в спектре индивидуального хлорбензола [6], так и в спектре его π -комплекса (ср. спектры 2 и 9 рис. 1).

Отсутствие в спектре хлорбензола, адсорбированного на CuO , п. п. $\sim 1080 \text{ см}^{-1}$ (спектр 2), характерной для спектра индивидуального хлорбензола², может указывать на то, что при адсорбции хлорбензола происходит либо разрыв, либо существенное ослабление связи $\text{C}-\text{Cl}$. Последнее, как известно, должно приводить к сдвигу в низкочастотную область п. п., характеризующей эту связь.

Анализ положения п. п. 1260 см^{-1} , появляющейся в спектре адсорбированного на CuO хлорбензола, по таблицам характеристических колебаний [7, 8] позволяет отнести эту полосу к $\nu_{\text{C}-\text{O}}$.

Учитывая согласованное изменение всех рассмотренных выше п. п., указывающее на их принадлежность к одному типу поверхностного соединения, можно предположить, что на поверхности CuO при адсорбции хлорбензола образуется фенолятный комплекс типа $\text{Cu}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$, и п. п. 1260 см^{-1} характеризует ν_{CO} , п.п. 1485 и 1590 см^{-1} – ν_{CCC} кольца, а п. п. 1445 см^{-1} – δ_{CH} в этом поверхностном соединении.

Для проверки этого предположения были поставлены специальные эксперименты по изучению ИК-спектров адсорбированного на CuO фенола. В результате была установлена практически полная идентичность спектра фенола, адсорбированного при 293 К на CuO (давление 0.01 мм рт. ст.) спектру 2, наблюдаемому после адсорбции хлорбензола на этом же катализаторе, и спектру фенолята меди [9].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при низких температурах адсорбция хлорбензола на CuO протекает диссоциативно по гетеролитическому механизму с разрывом $\text{C}-\text{Cl}$ -связи и образованием поверхностного фенолята. Характер образующегося фрагмента указывает на тип частиц, образующихся при разрыве $\text{C}-\text{Cl}$ -связи: очевидно, отщепляется Cl^- , а на углеродном фрагменте сохраняется положительный заряд, что и ведет к его взаимодействию с кислородом поверхности (O^{2-}) с образованием фенолята.

Взаимодействие при 473 К вызывает окисление части поверхностных фенолятов. На это

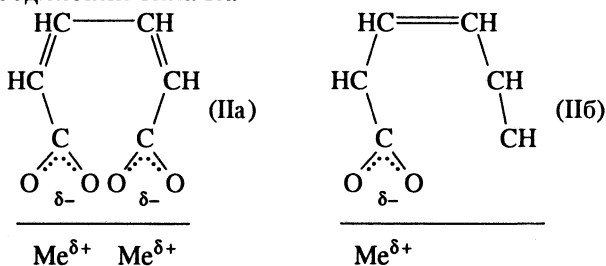
¹ Наблюдаемый в этом случае спектр близок к спектру индивидуального хлорбензола.

² В случае CuO наблюдение за указанной областью не представляет труда, так как CuO не имеет в ней собственного поглощения в отличие от большинства других оксидов, и в частности от V_2O_5 .

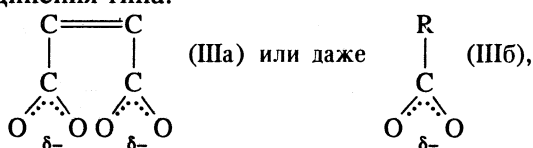
указывает снижение интенсивности п. п., связанных с колебаниями кольца в феноляте, и сужение п. п. ν_{C-O} (рис. 1, спектр 4). Последнее, на наш взгляд, может свидетельствовать о присутствии на поверхности нескольких типов фенолятов, различающихся прочностью связи C–O (очевидно, за счет наличия на поверхности оксида кислорода, отличающегося по свойствам), что и отражается в неоднородности п. п. $\sim 1260 \text{ см}^{-1}$.

На протекание реакции окисления указывает и появление интенсивных п. п. ~ 1430 и 1550 см^{-1} , принадлежность которых к ν_s и $\nu_{as} \text{ COO}^-$ в структуре типа R–COO $^-$ в свете многочисленных работ по ИК-спектроскопическому изучению взаимодействия различных углеводородов с оксидами [1, 9] не вызывает сомнений. Образование такой структуры из фенолята нельзя представить, не рассмотрев раскрытия кольца. По-видимому, увеличение подвижности кислорода оксида меди, приводящее при повышении температуры взаимодействия до 473 К, приводит к увеличению количества реакционноспособного кислорода на поверхности оксида. В результате этого становится возможным доокисление фенолятов с раскрытием кольца.

Появление указанных п. п. свидетельствует лишь об образовании групп –COO $^-$. Детальное строение образующихся поверхностных соединений на основании приведенных данных представить не просто. Наиболее вероятно (и это предполагается в большинстве имеющихся в настоящее время исследований по окислению ароматических соединений), что окислению подвергаются оба конца фрагмента, образовавшегося при расщеплении бензольного кольца: с образованием соединений типа IIa



Действительно, существование стабильного соединения типа IIб предположить достаточно сложно, поскольку наличие реакционноспособного центра $\cdot\text{CH}$ должно приводить к его взаимодействию с поверхностью оксида. Однако, нельзя исключить и протекания на поверхности значительно более глубокой деструкции цикла, например, с выделением молекул CO_2 и образованием соединения типа:



где R – любой простой фрагмент кроме H, например, CH_3 и т.д.

Как уже указывалось, к сожалению, полученные экспериментальные результаты не позволяют представить детальное строение соединения, включающего группы $\text{C}=\text{O}$, и определить,

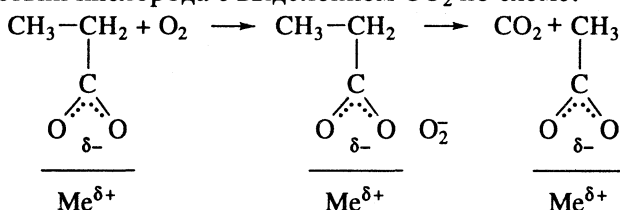
сколько этих групп входит в состав соединения. Полученные спектры не исключают возможности присутствия в обсуждаемом поверхностном соединении C=C-связи, так как поглощение в области $1580 - 1620 \text{ см}^{-1}$, где они проявляются, характерно для полученных нами спектров.

Следует отметить, что п. п. $\sim 1550 \text{ см}^{-1}$, характеризующаяся $\nu_{as} \text{ COO}^-$, является сложной: можно выделить, как минимум, три компоненты. Очевидно, это связано с наложением максимумов $\nu_{as} \text{ COO}^-$ от нескольких отличающихся структур и указывает на одновременное образование нескольких различающихся групп COO $^-$, которые могут находиться как в одной структуре (типа IIa), так и в различающихся (III).

Особенно сложный контур п. п. в области $\sim 1560 \text{ см}^{-1}$ наблюдается после обработки образца с адсорбированным на CuO хлорбензолом в атмосфере кислорода при 200°C (спектр б). Очевидно, что в присутствии кислорода, наряду с облегчением процесса образования структур типа II, наблюдается и дальнейший процесс доокисления этих соединений до более простых фрагментов

типа $\text{R}-\text{C}=\text{O}$, где R – C_2H_5 , CH_3 , образование ко-

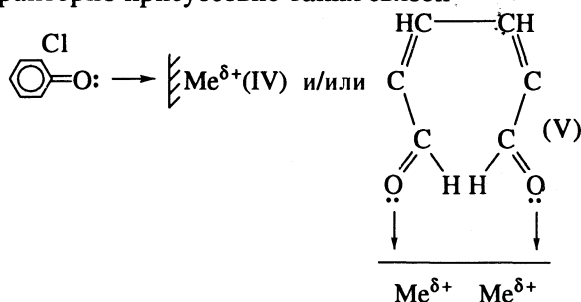
торых и приводит к усложнению контура п. п. $\sim 1560 \text{ см}^{-1}$ за счет присутствия новых групп COO $^-$, несколько отличающихся по свойствам, а следовательно, и к спектральным параметрам, отличным от рассмотренных выше. Такой процесс, как было показано в [1], легко протекает в присутствии кислорода с выделением CO_2 по схеме:



На протекание такого процесса указывает, в частности, упрощение спектра в этой области при увеличении времени прогрева образца при 473 К (спектр 7). Очевидное уменьшение числа компонент, из которых состоит п. п. $\sim 1550 - 1560 \text{ см}^{-1}$, связано с тем, что число отличающихся групп (за счет присутствия нескольких типов соединений, содержащих такие группы), несомненно, уменьшается за счет протекания процессов их доокисления и преимущественного образования более простых фрагментов R–COO $^-$.

Весьма сложно точно ответить и на вопрос, из какого соединения образуется комплекс типа IIa,

содержащий COO^- -группы. Хотя в спектрах и наблюдается уменьшение концентрации поверхностных фенолятов, протекающее одновременно с образованием соединения типа IIа, сделать однозначное заключение о его формировании из фенолятов все же нельзя, так как одновременно в спектрах появляется хотя и слабая, но вполне отчетливая п. п. $\sim 1660 \text{ см}^{-1}$, которая может принадлежать $\nu_{\text{C=O}}$ в соединениях альдегидоподобного типа [1, 10]. Имеющихся данных недостаточно для установления типа соединения, характеризующегося данной п. п., поскольку полоса $\sim 1660 \text{ см}^{-1}$ имеет низкую интенсивность, а другие п. п., характеризующие это соединение, очевидно, накладываются на спектры соединений IIIа и IIIб. Однако, наличие п. п. $\sim 1660 \text{ см}^{-1}$ не исключает возможности ее отнесения к малоокисленным структурам хлорбензола типа IV, V, для которых характерно присутствие таких связей



Учитывая возможность образования этих структур при сравнительно “мягких” условиях, можно полагать или, по крайней мере, нельзя исключить, что именно из них образуется соединение типа II.

Повышение температуры взаимодействия хлорбензола с CuO до 473 K в присутствии кислорода в газовой фазе позволяет проследить практически полное превращение фенолята в окисленные соединения типа IIIа и/или IIIб (рис. 1, спектр 6). При увеличении времени контакта системы с кислородом при 473 K (рис. 1, спектр 7) прослеживается и превращение соединения IV и/или V в соединения типа III. При этом следует отметить, что спектр соединения III практически идентичен спектру соединения, образующегося в результате взаимодействия малеинового ангидрида с поверхностью CuO (рис. 1, спектр 8). Не вызывает сомнений, что при адсорбции на CuO малеинового ангидрида легко формируются две группы, аналогичные присутствующим в соединении типа III:

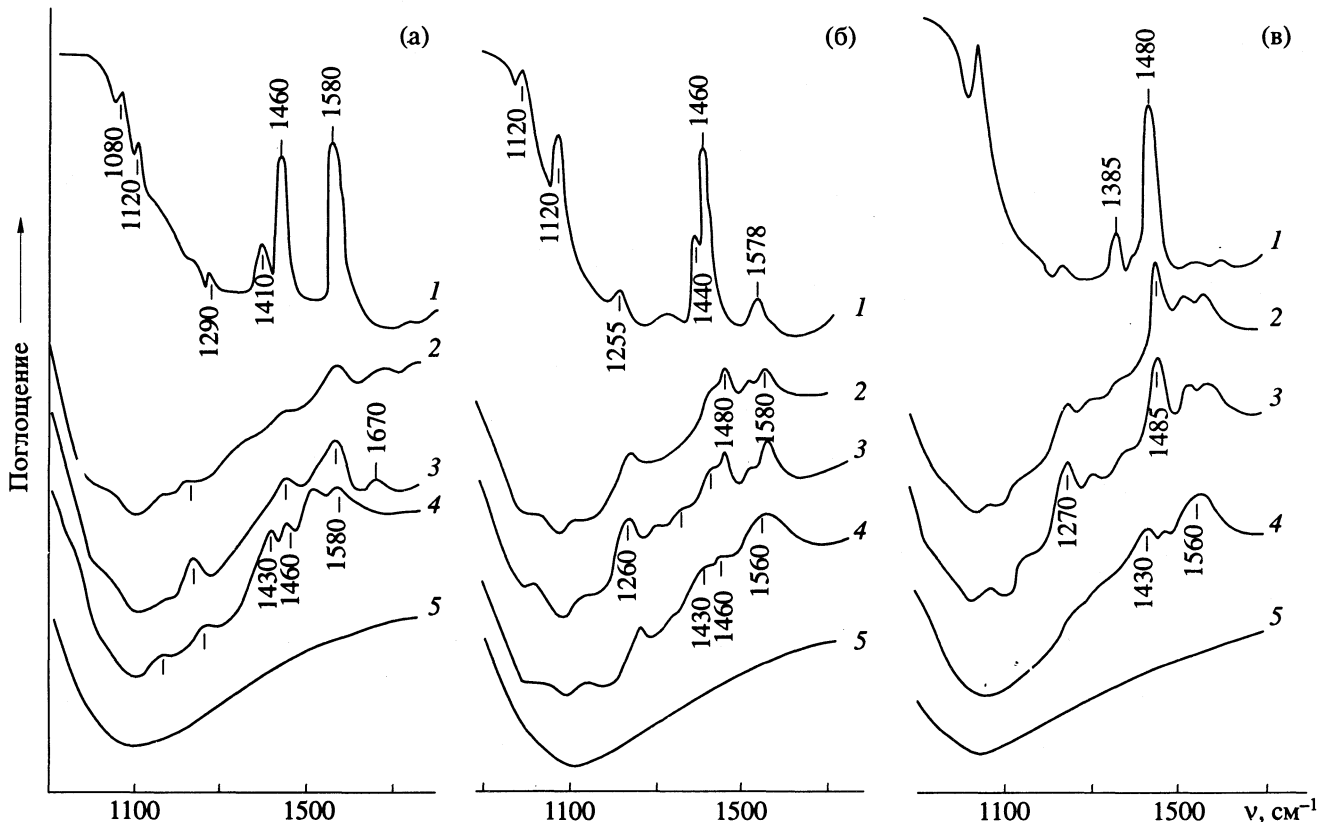
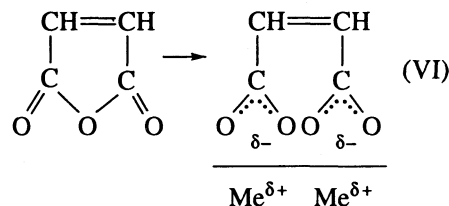


Рис. 2. ИК-спектры *м*- (а), *о*- (б) и *п*-дихлорбензола (в), адсорбированных на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 293 K (1) и на CuO при 293 (2), 373 (3) и 473 K (4); 5 – спектр фона окисленного CuO .

Однако спектральных особенностей, позволяющих провести различие между соединениями типа Па и III, на наш взгляд, нет, а значит, и нет возможности установить по имеющимся данным детальное строение соединения типа Па.

Наличие относительно слабой по интенсивности п. п. $\sim 1790 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре МА, адсорбированного при 293 К, очевидно, обусловлено присутствием на поверхности некоторого количества неокисленного МА, поскольку близкая п. п. характерна для $\nu_{\text{C=O}}$ в индивидуальном МА.

Как показывает анализ спектров дихлорбензолов, адсорбированных на оксиде меди (рис. 2), общие закономерности их комплексообразования и превращений сохраняются такими же, как было описано выше для хлорбензола. Так, при низкотемпературной адсорбции всех изученных дихлорбензолов наблюдается появление п. п. $\sim 1260 \text{ см}^{-1}$, нехарактерной для исходных молекул. Выявляются и п. п., характеризующие колебания кольца (1485 и 1580 см^{-1}) и указывающие на образование фенолятов, т.е. на диссоциацию молекул по С–Cl-связи и последующую стабилизацию органического фрагмента на кислороде поверхности оксида.

Во всех случаях повышение температуры взаимодействия углеводорода с поверхностью CuO до 473 К приводит к образованию структур окисленного типа, содержащих группировку COO^- , о чем свидетельствуют расщепление п. п. в области $1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$ и выявление п. п. $\sim 1560 \text{ см}^{-1}$, характеризующей $\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$ – наиболее интенсивного колебания, характеризующего данную группировку. Наряду с этим появляется п. п. $\sim 1430 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к ν_s в такой группе.

Из особенностей спектральных проявлений адсорбированных *o*-, *n*- и *m*-дихлорбензолов (ДХБ) отметим следующие. Как видно из сравнения, в спектрах указанных индивидуальных соединений [6] и их адсорбционных π -комплексов (спектры 1), в отличие от хлорбензола, наблюдается п. п. в области $\sim 1260 \text{ см}^{-1}$, принадлежащая δ_{CCl} в индивидуальных молекулах. Присутствие этой п. п. в исходных спектрах ДХБ, естественно, затрудняет выделение п. п. $\nu_{\text{C=O}}$ в фенолятах, образующихся после адсорбции ДХБ на CuO, которая, как было показано выше, проявляется в указанной области. Анализ спектров ДХБ, адсорбированных на CuO, также позволяет выделить в спектрах п. п. $\sim 1260 - 1270 \text{ см}^{-1}$. По нашему мнению, очевидно, что она принадлежит $\nu_{\text{C=O}}$ в поверхностном феноляте, так как по относительной интенсивности сопоставима с п. п., характеризующими ν_{CCC} (~ 1480 и 1580 см^{-1}), в то время, как п. п., характеризующая δ_{CCl} , в спектрах индивидуальных молекул в несколько раз менее интенсивна, чем ν_{CCC} , и полосы аналогичной интенсивности в спектрах адсорбированного ДХБ не проявляются. Кроме того, поведение в

циклах адсорбции–десорбции п. п. в области $1260 - 1272 \text{ см}^{-1}$, появляющихся в спектрах адсорбированного ДХБ, также свидетельствует о принадлежности их к ν_{CO} .

Обращает на себя внимание появление в спектре адсорбированного *n*-ДХБ (спектр 2в) ν_{CCC} при 1580 см^{-1} , не проявляющейся в спектре индивидуального *n*-ДХБ и его π -комплекса. Как известно, колебание, характеризующееся этой п. п., запрещено вследствие симметрии в *n*-ДХБ, и проявляется в спектре *n*-ДХБ, адсорбированного на CuO, очевидно, вследствие потери такой симметрии, возможно, из-за отщепления одного из атомов хлора при образовании структуры типа фенолята.

Таким образом, проведенное исследование показало, что тип катализатора определяет характер взаимодействия хлорбензолов с поверхностью, и в отличие от ванадийсодержащих систем, где первичное взаимодействие (активация) данных молекул осуществлялась при участии бензольного кольца с последующим гетеролитическим разрывом С–Н-связи, т.е. с образованием комплексов углеводородов и катионов поверхности, на оксиде меди реализуется принципиально другой тип активации – с разрывом С–Cl-связи и стабилизацией образовавшегося углеводородного фрагмента на кислороде поверхности.

Выражаю благодарность И.В. Давиденко и И.А. Шепотько за помощь в получении экспериментальных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 256 с.
2. Давиденко И.В., Давыдов А.А., Пятницкий Ю.И. и др. // Теор. и эксперим. химия. 1990. Т. 26. № 4. С. 468.
3. Давиденко И.В., Давыдов А.А., Пятницкий Ю.И. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 164.
4. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1989. 303 с.
5. Давыдов А.А., Буднева А.А., Соколовский В.Д. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 6. С. 1407.
6. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
8. Наканиши К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1962.
9. Давыдов А.А., Князева Е.М., Шепотько М.Л. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 49. № 1. С. 86.
10. Попова Г.Я., Давыдов А.А., Андрушкевич Т.В., Захаров И.И. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 3. С. 692.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.134.5

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ рН-НЕЗАВИСИМОЙ РЕДОКС-ПАРЫ, ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НА КРЕМНЕЗЕМЕ

© 1993 г. Н. А. Липковская, А. Г. Кольчинский, С. С. Сильченко, А. А. Чуйко

Академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 11.01.93 г.

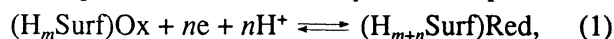
Рассмотрено влияние кислотности раствора на окислительно-восстановительный потенциал редокс-реагента, сорбированного на поверхности, способной присоединять протоны. Показано, что рН-независимый в растворе редокс-реагент в результате такой иммобилизации начинает вести себя как окислитель, присоединяющий в ходе восстановления один протон. Экспериментально для комплекса $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ с $[b, j, f, n]$ -тетрааза-[1, 5, 9, 13]-циклогексадеценом, сорбированного на силикагеле, получена величина $E_n^\circ = 0.058 \pm 0.002$ В. (Тангенс угла наклона прямой зависимости редокс-потенциала соединения на поверхности (E_n°) от рН раствора должен составлять 0.059 В.) Сделан вывод, что рН-независимый в растворе редокс-реагент в результате иммобилизации на поверхности кремнезема, способной к связыванию протонов, становится формально рН-зависимым.

Большинство сорбентов и носителей, используемых для иммобилизации редокс-реагентов и индикаторов, в той или иной мере способны к связыванию протонов. Поскольку такие процессы влияют на заряд поверхности и структуру двойного электрического слоя, изменение рН должно сказываться на величине редокс-потенциала сорбированного или иммобилизованного редокс-реагента вне зависимости от того, является ли данный редокс-реагент рН-зависимым или нет. Эта особенность существенно отличает иммобилизацию редокс-реагента от процесса замены растворителя, которая, как правило, не делает рН-независимый реагент рН-зависимым.

Ранее [1 - 3] мы рассматривали термодинамический цикл, описывающий сорбционные и окислительно-восстановительные равновесия редокс-реагента в системе раствор-поверхность сорбента, погруженного в данный раствор. На его основе были предложены модификации уравнения Нернста для различных случаев поведения редокс-реагента, иммобилизованного на поверхности.

Рассмотрим случай, когда компенсация заряда поверхности, связанная с изменением заряда частицы в ходе окислительно-восстановительной реакции, происходит только за счет сорбции или десорбции протонов. Такое предположение оправдано, поскольку многие, в частности, кремнеземные сорбенты, обладают значительно большей склонностью к сорбции протонов, чем других (например, используемых для создания ионной силы) катионов и анионов [4].

Равновесный процесс, предполагающий сохранение заряда, запишется следующим образом:



где (H_mSurf) – сорбент, способный связывать протоны; Ox и Red – окисленная и восстановленная формы иммобилизованного на поверхности редокс-реагента;

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[(\text{H}_{m+n}\text{Surf})\text{Red}]}{[(\text{H}_m\text{Surf})\text{Ox}] [\text{H}^+]^n}, \quad (2)$$

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln \frac{[(\text{H}_{m+n}\text{Surf})\text{Red}]}{[(\text{H}_m\text{Surf})\text{Ox}] [\text{H}^+]^n}, \quad (3)$$

откуда редокс-потенциал соединения на поверхности равен

$$E_n = E_n^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[(\text{H}_m\text{Surf})\text{Ox}]}{[(\text{H}_{m+n}\text{Surf})\text{Red}]} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{H}^+]^n. \quad (4)$$

Учитывая, что реально измеряемыми величинами являются концентрации окисленной и восстановленной форм редокс-реагента, уравнение (4) можно переписать в виде:

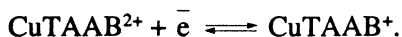
$$E_n = E_n^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\text{Ox}}{\text{Red}} \right] - 0.059 \text{pH}. \quad (5)$$

Таким образом, рН-независимый в растворе редокс-реагент, сорбированный на поверхности, способной к связыванию протонов, ведет себя, в смысле влияния рН на редокс-потенциал, как

окислитель, присоединяющий в ходе восстановления один протон. Тангенс угла наклона прямой зависимости редокс-потенциала от pH должен быть равен 0.059.

Разумеется, такая картина будет наблюдаться в тех интервалах pH, где сорбция протонов не подавлена вследствие их слишком низкой концентрации в растворе или, наоборот, слишком высокой концентрации на поверхности, приводящей в последнем случае к затрудненной или полностью подавленной сорбции.

В качестве модельной системы для изучения влияния кислотности раствора на окислительно-восстановительный потенциал был выбран pH-независимый в растворе комплекс меди с [b, j, f, n]-тетрааза-[1, 5, 9, 13]-циклогексадеценом (ТААВ), необратимо сорбированный на силикагеле L-250. Ранее была показана [5] хорошая обратимость процесса окисления-восстановления иммобилизованного комплекса:



При выборе образца для исследования учитывалось, что CuTAAB^{2+} может сорбироваться на сорбционных центрах силикагеля нескольких (*i*) видов, которым соответствуют определенные значения редокс-потенциала $E_n^{\circ(i)}$ [3]. Было установлено, что при малых концентрациях комплекса сначала заполняются центры с большими редокс-потенциалами ($E_n^{\circ(i)} \sim 0.22$ В). По мере увеличения общей концентрации CuTAAB^{2+} на поверхности начинают заполняться центры, которым соответствуют меньшие значения $E_n^{\circ(i)} \sim 0.11$ В. Результирующее значение редокс-потенциала $E_n^=$ зависит от степени заполнения сорбционных центров с разными значениями $E_n^{\circ(i)}$. Эксперимент показал, что в образце с содержанием $[\text{CuTAAB}^{2+}] = 3 \times 10^{-6}$ моль/г основное количество комплекса сорбировано на центрах с $E_n^{\circ} = 0.13$ В и в пределах ошибки эксперимента можно считать, что

$$E_n^{\circ} = E_n^=.$$

Этот образец и был выбран для исследования, так как его относительная однородность позволяет более однозначно судить об изменениях потенциала сорбированного комплекса в зависимости от pH раствора.

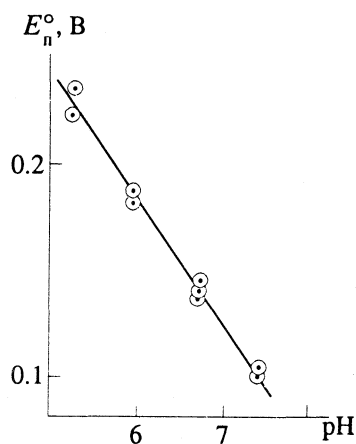
Для проведения эксперимента в ячейку [5] помещали 30 мл 0.01 моль/л NaNO_3 для поддержания постоянной ионной силы, 0.3 г силикагеля с нанесенным комплексом CuTAAB^{2+} (3×10^{-6} моль/г), дезаэрировали ячейку током аргона и с помощью NaOH либо HNO_3 устанавливали необходимое значение pH раствора. Затем проводили тит-

рование триметилгидрохиноном до получения значений измеряемого потенциала E_n и соотношения окисленной и восстановленной форм, не меняющихся при дальнейшем добавлении титранта. На основании этих экспериментальных данных по уравнению (5) рассчитывали величину E_n° при данном значении pH раствора.

На рисунке приведена зависимость редокс-потенциала E_n° от величины pH раствора. В интервале pH 5 - 7.5 тангенс угла наклона полученной прямой составляет 0.058 ± 0.002 , что соответствует присоединению одного протона в процессе восстановления иммобилизованного комплекса CuTAAB^{2+} .

При увеличении $\text{pH} > 7.5$ наблюдается отклонение значений E_n° от линейной зависимости в сторону их уменьшения. По-видимому, это объясняется началом медленного растворения силикагеля и соответственно вымыванием части комплекса в раствор, где его потенциал существенно ниже (0.05 В) [6].

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают сделанные выше предположения о том, что pH-независимый в растворе реагент в результате его иммобилизации на поверхности, способной к связыванию протонов, становится формально pH-зависимым. Анализируя причины именно такого вида зависимости E_n° от pH, следует отметить, что при росте кислотности среды на поверхности сорбента возникает все более высокий положительный заряд, который дестабилизирует окисленную форму редокс-пары, заряженную более положительно, чем восстановленная. Ранее нами было показано [1], что чем хуже связывается с сорбционными центрами поверхности окисленная форма редокс-реагента (и/или лучше восстановленная), тем выше потен-



Зависимость редокс-потенциала (E_n°) иммобилизованного на силикагеле комплекса CuTAAB от pH раствора ($\Gamma_{\text{CuTAAB}} = 3 \times 10^{-6}$ моль/г).

циал иммобилизованной редокс-пары. Вследствие этого с ростом pH должно происходить уменьшение редокс-потенциала, что и наблюдается экспериментально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липковская Н.А., Кольчинский А.Г., Чуйко А.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 3005.
2. Чуйко А.А., Кольчинский А.Г., Липковская Н.А. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. № 1. С. 143.
3. Чуйко А.А., Кольчинский А.Г., Липковская Н.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 869.
4. Dugger D.L., Stanton J.H., Irby B.N. et al. // J. Phys. Chem. 1964. V. 64. № 4. P. 757.
5. Чуйко А.А., Липковская Н.А., Кольчинский А.Г., Сильченко С.С. // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 2. С. 129.
6. Labuda J., Plaskon V., Pavlishchuk V.V. // Inorg. Chem. Acta. 1988. V. 146. P. 13.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА ПРИ ГАЗОФАЗНОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ ПАРАМИ MoOCl_4

© 1993 г. Ю. В. Плюто, А. А. Гоменюк, И. В. Бабич, А. А. Чуйко

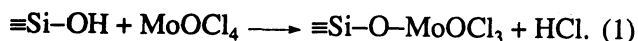
Академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 10.05.93 г.

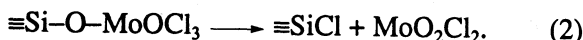
Исследованы особенности газофазного модифицирования кремнезема парами оксотетрахлорида молибдена. Показано, что взаимодействие MoOCl_4 с силанольными группами и силоксановыми мостиками поверхности SiO_2 приводит к образованию привитых молибденхлоридных групп $\equiv\text{SiOMoOCl}_3$. Обнаружено, что вследствие термической неустойчивости эти группы претерпевают перегруппировку с образованием хлорсилильных групп и диоксидхлорида молибдена, удаляющегося с поверхности кремнезема. Установлено, что при избытке MoOCl_4 реакция с силоксановыми мостиками приповерхностного слоя приводит к образованию тетрахлорида кремния и сопровождается травлением поверхности глобул дисперсного кремнезема.

Химическое модифицирование поверхности кремнезема пентахлоридом молибдена наиболее часто используется для синтеза молибденсодержащих катализаторов с контролируемым строением поверхностного слоя. В основе этого процесса лежит реакция модификатора с гидроксильными группами поверхности, приводящая к образованию привитых молибден(V)хлоридных групп [1 - 4]. Основная реакция сопровождается рядом побочных процессов, механизм и условия протекания которых подробно исследованы нами ранее [5]. В частности, в определенных условиях наблюдается расщепление модификатором силоксановых связей поверхности носителя и разрушение матрицы SiO_2 .

Круг используемых модификаторов может быть расширен за счет применения оксотетрахлорида молибдена, который перспективен для синтеза молибден(VI)содержащих кремнеземов. Схематически процесс закрепления MoOCl_4 на поверхности кремнезема описывается следующим образом:



Ранее нами было показано [6], что образовавшиеся привитые молибденхлоридные группы являются термически неустойчивыми и при повышенных температурах претерпевают перегруппировку:



Этот процесс может сопровождаться удалением молибдена с поверхности носителя.

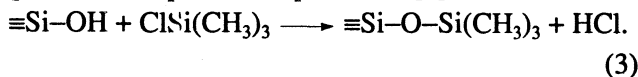
Цель данной работы – исследование взаимодействия MoOCl_4 с поверхностью высокодисперсного пирогенного кремнезема – аэросила, в частности выяснение участия силанольных групп и

силоксановых мостиков поверхности в реакции с парами MoOCl_4 . Эти данные представляют интерес не только для практической реализации процесса газофазного модифицирования поверхности кремнезема оксотетрахлоридом молибдена, но также для выявления общих закономерностей закрепления хлоридов и оксохлоридов молибдена на поверхности SiO_2 .

В работе использовали непористый высокодисперсный кремнезем – аэросил А-175 ($S_{\text{уд}} = 180 \text{ м}^2/\text{г}$). Предварительная обработка SiO_2 заключалась в отжиге возможных органических примесей при 673 К на воздухе в течение 1 ч и дегидратации при 1073 К в вакууме в течение 30 мин. Обработку SiO_2 парами MoOCl_4 проводили в цельнопаянном вакуумированном реакторе (10^{-1} Торр) при повышенной температуре, обеспечивающей испарение модификатора. Для ИК-спектроскопических исследований таблетку прессованного аэросила массой 20 мг помещали в кварцевый реактор, конструкция которого исключала контакт образца с атмосферой на всех стадиях синтеза. Контроль протекания реакций проводили с помощью ИК-спектрометра "Perkin-Elmer-325". Очистку MoOCl_4 осуществляли согласно [7]. Содержание кремния определяли колориметрически по методике [8].

Непосредственное использование ИК-спектроскопии для наблюдения за протеканием реакции MoOCl_4 с силоксановыми мостиками поверхности кремнезема невозможно. Мы полагаем, что вывод о химических превращениях с участием силоксановых мостиков поверхности $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ может быть сделан на основании косвенных данных, в частности путем сопоставления с поведением привитых групп $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, также

содержащих силоксановые связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. С этой целью на поверхности кремнезема был осуществлен синтез групп $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ путем модифицирования поверхности аэросила парами триметилхлорсилана при 673 К [9]:



Интенсивность полос поглощения метильных групп в ИК-спектре модифицированного кремнезема пропорциональна количеству образующихся силоксановых связей и должна уменьшаться при их расщеплении в привитых группах.

Установлено, что образцы кремнезема, содержащего на поверхности привитые триметилсилильные группы, после контакта с парами MoOCl_4 при температуре 393 К в течение 3 ч приобретают красно-коричневую окраску, которая после прогрева при 423 К с удалением избытка паров MoOCl_4 вымораживанием при температуре жидкого азота полностью исчезает. Такое обесцвечивание образца мы связываем с удалением молибдена с поверхности кремнезема и отсутствием окислительно-восстановительных реакций с участием привитых триметилсилильных групп и MoOCl_4 .

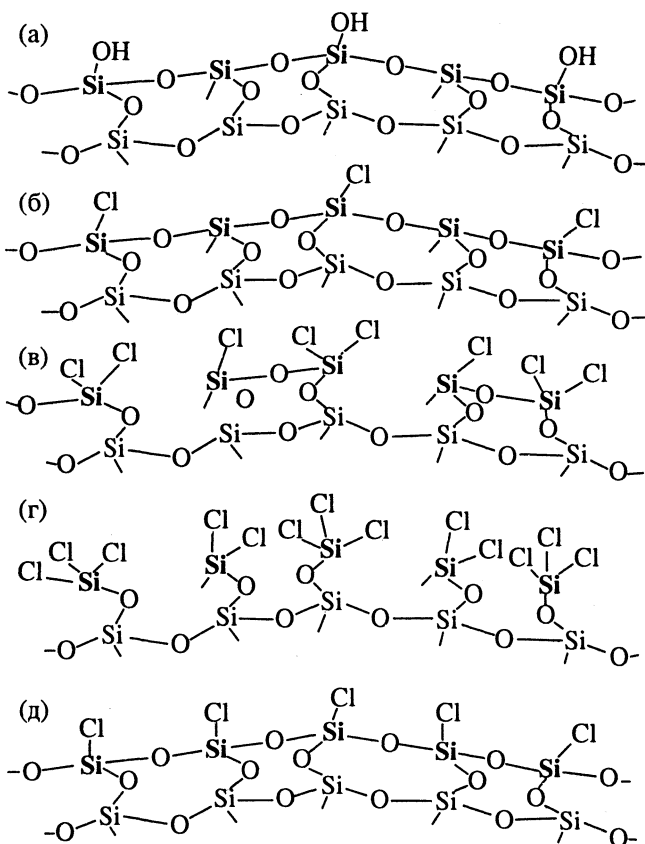
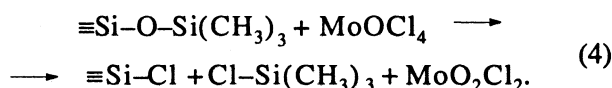


Рис. 1. Предполагаемые этапы хлорирования поверхности кремнезема парами MoOCl_4 (Si – атомы кремния, находящиеся на поверхности глобулы, Si – атомы кремния, находящиеся в объеме глобулы).

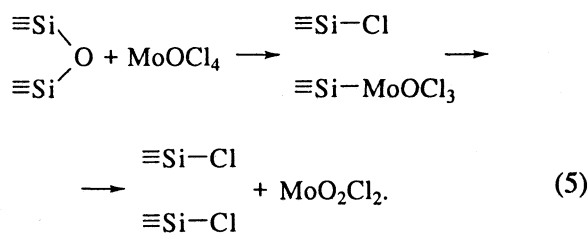
Обращает на себя внимание тот факт, что в ИК-спектре образца метилированного кремнезема после обработки парами MoOCl_4 полностью исчезают полосы поглощения метилсилильных групп (2970 и 2905 cm^{-1}). Учитывая, что пиролиз этих групп происходит при температуре выше 673 К [9], для описания взаимодействия с MoOCl_4 можно предложить следующую схему:



Об образовании хлорсилильных групп на поверхности кремнезема свидетельствует возможность прививки *n*-бутилового спирта при комнатной температуре, что характерно для хлорированной поверхности [10, 11].

Силоксановые связи в привитых триметилсилильных группах расщепляются при обработке поверхности кремнезема парами MoOCl_4 . Поэтому можно предположить, что при газофазном модифицировании кремнезема пентахлорид молибдена реагирует и с силоксановыми мостиками поверхности SiO_2 .

Закрепление молибдена на поверхности кремнезема за счет взаимодействия модификатора с силоксановыми мостиками при газофазном модифицировании можно представить себе следующим образом. Вначале происходит образование привитых молибденхлоридных и хлорсилильных групп как результат расщепления силоксановых связей



Далее группы $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{MoOCl}_3$ претерпевают перегруппировку (уравнение (2)) с образованием хлорсилильных групп и диоксидхлорида молибдена, удаляющегося с поверхности SiO_2 .

При этом возникает вопрос – насколько глубоко может происходить взаимодействие MoOCl_4 с кремнеземом: только до образования хлорированной поверхности (уравнения (2) и (5)) или с участием приповерхностного слоя носителя, которое должно сопровождаться образованием SiCl_4 . Для выяснения этого был проведен химический анализ газообразных продуктов химического модифицирования кремнезема парами MoOCl_4 . Полученные данные свидетельствуют о присутствии кремния среди продуктов реакции. Это указывает на взаимодействие MoOCl_4 с приповерхностным слоем кремнезема, что сопровождается травлением его глобул и выделением SiCl_4 . На рис. 1 схематически показано протекание данного процесса.

Оксотетрахлорид молибдена реагирует с силанольными группами дегидратированной поверхности кремнезема с образованием привитых молибденхлоридных групп (уравнение (1)), которые являются термически неустойчивыми и перегруппировываются с образованием хлорсилильных групп (уравнение (2) и рис. 1б). Параллельно протекает реакция модификатора с силоксановыми мостиками (уравнение (5)). Образующиеся при этом молибденхлоридные группы также являются термически неустойчивыми и претерпевают перегруппировку (рис. 1в). При достаточном избытке модификатора процесс взаимодействия MoOCl_4 с силоксановыми связями может идти дальше и приводить к более глубокому хлорированию поверхности кремнезема (рис. 1г, 1д). При этом образуется тетрахлорид кремния, который десорбируется с поверхности. Слой поверхностных атомов Si удаляется и на поверхность глобулы выходят атомы Si, которые в исходной глобуле находились в объеме (рис. 1д). Таким образом, при обработке кремнезема оксотетрахлоридом молибдена происходит травление приповерхностного слоя частиц носителя.

Отметим, что реакции обменного хлорирования характерны для оксидных систем. В частности, в работах [12 - 14] показано, что MoCl_5 , MoOCl_4 , WCl_6 и WOCl_4 при высоких температурах могут вступать в обменную реакцию хлорирования с оксидами и оксихлоридами металлов (V, Ti). В случае высокодисперсного кремнезема обращают на себя внимание относительно мягкие условия протекания этого процесса.

Был проведен термодинамический расчет процесса хлорирования SiO_2 оксотетрахлоридом молибдена. С этой целью рассчитано изменение изобарно-изотермического потенциала реакции



Для вычисления изменения изобарно-изотермического потенциала применяли следующее уравнение:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_f - \Delta C_p T \ln T + JT, \quad (7)$$

где J – постоянная, которую необходимо вычислять в каждом отдельном случае. Использовалось второе приближение, т.е. предполагалось, что теплоемкости исходных веществ и продуктов различны, но их разность постоянна и не зависит от температуры. Стандартные значения для энтальпии, энтропии и теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции были взяты из [15].

На рис. 2 показана зависимость изменения изобарно-изотермического потенциала реакции (6) от температуры. Как видно из рис. 2, величина ΔG изменяет знак при 950 K, что свидетельствует о возможности протекания процесса выше этой температуры. Отметим, что полученное значение температуры намного превышает темпера-

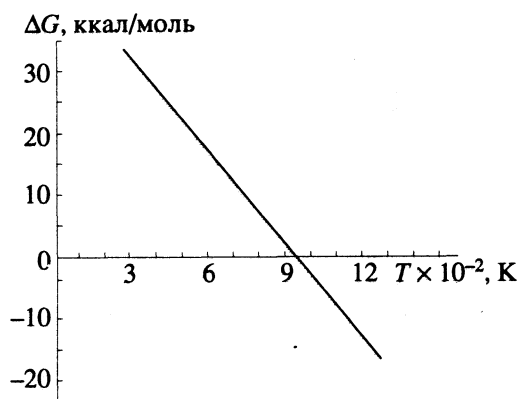


Рис. 2. Зависимость изобарно-изотермического потенциала ΔG реакции (6) от температуры.

туру, при которой проводится процесс модифицирования.

Наблюдаемая нами возможность взаимодействия MoOCl_4 с высокодисперсным кремнеземом при относительно низкой температуре обусловлена, по-видимому, тем, что аэросил – это ультрадисперсное аморфное вещество, на поверхности частиц которого присутствуют участки с дефектной структурой, обладающие повышенной химической активностью. В работе [16] показано, что в процессе дегидратации в поверхностном слое аэросила образуются напряженные силоксановые мостики, характеризующиеся повышенной реакционной способностью.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы об особенностях газофазного модифицирования кремнезема парами MoOCl_4 . Модификатор может реагировать не только с силанольными группами поверхности SiO_2 , но и с силоксановыми мостиками приповерхностного слоя. В результате протекания этих реакций образуются привитые молибденхлоридные группы $\equiv\text{SiOMoOCl}_3$, которые вследствие термической неустойчивости претерпевают перегруппировку с образованием хлорсилильных групп и диоксидхлорида молибдена, удаляющегося с поверхности кремнезема. В условиях избытка модификатора MoOCl_4 наблюдается реакция с силоксановыми мостиками приповерхностного слоя кремнезема с образованием тетрахлорида кремния SiCl_4 , в результате чего происходит травление поверхности глобул SiO_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fricke R., Hanke W., Ohlmann G. // J. Catal. 1983. V. 79. № 1. P. 1.
2. Louis C., Che M., Bozon-Ferduraz F. // J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol. 1982. V. 79. № 11/12. P. 803.
3. Бородагин Б.О., Олифиренко В.В., Пак В.Н. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 4. С. 1002.

4. *Che M., Louis C., Tatibouet J.M.* // *Polyhedron*. 1986. V. 5. № 1/2. P. 123.
5. *Гоменюк А.А., Бабич И.В., Плюто Ю.В., Чуйко А.А.* // *Укр. хим. журн.* 1993. Т. 59. № 3. С. 269.
6. *Гоменюк А.А., Бабич И.В., Плюто Ю.В., Чуйко А.А.* // *Журн. физ. химии*. 1990. Т. 64. № 6. С. 1662.
7. *Colton R., Tomkins I.B., Wilson P.W.* // *Austr. J. Chem.* 1964. V. 17. № 4. P. 496.
8. *Черников Ю.А., Добкина Б.М.* // *Завод. лаб.* 1946. Т. 12. № 11/12. С. 922.
9. *Тертых В.А., Чуйко А.А., Мащенко В.М., Павлов В.В.* // *Журн. физ. химии*. 1973. Т. 47. № 1. С. 158.
10. *Shimizu M., Low M.J.D.* // *Amer. Ceram. Soc.* 1971. V. 54. № 5. P. 271.
11. *Павлов В.В., Тертых В.А., Чуйко А.А., Казаков К.П.* // *Адсорбция и адсорбенты*. 1976. № 4. С. 62.
12. *Елисеев С.С., Глухов И.А., Вожаева Е.Е., Нарзикулова Р.М.* // *Докл. АН ТаджССР*. 1970. Т. 13. № 4. С. 33.
13. *Елисеев С.С., Глухов И.А., Вожаева Е.Е., Нарзикулова Р.М.* // *Там же*. 1971. Т. 14. № 11. С. 32.
14. *Елисеев С.С., Глухов И.А., Вожаева Е.Е.* // *Журн. неорган. химии*. 1968. Т. 13. № 10. С. 2892.
15. Термические константы веществ. Вып. VII. Ч. I. Таблицы принятых значений / Под ред. В.П. Глушко. М., 1974.
16. *Morrow B.A., Cody J.A.* // *J. Phys. Chem.* 1975. V. 79. № 7. P. 761.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535:37:541.14

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФОТОПРОТОНИРОВАНИЕ КУМАРИНА 102

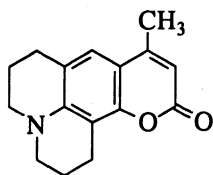
© 1993 г. С. И. Дружинин, Б. Д. Бурсулая, Б. М. Ужинов

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

Поступила в редакцию 27.01.93 г.

Изучено протонирование кумарина 102 по карбонильной группе в возбужденном состоянии серной кислотой в одноатомных алифатических спиртах, этиленгликоле и воде. Показано, что реакция фотопротонирования является диффузионно-ограниченной с константой скорости $(1.69 - 29.9) \times 10^9$ л/(моль с); предельный (концентрация кислоты $\rightarrow \infty$) квантовый выход флуоресценции продукта реакции достигает 48% в пропаноле. Установлено, что влияние растворителя на константу скорости излучательной дезактивации синглетного возбужденного состояния и на константу скорости переноса протона кумарина 102 обусловлено главным образом его протонодонорной способностью.

Оксоароматические соединения являются слабыми органическими основаниями. В основном электронном состоянии они протонируются в сильно кислых средах ($\text{pH} < 0$) [1, 2]. При возбуждении основность оксоароматических соединений значительно увеличивается, и протонирование основания в возбужденном состоянии происходит при $\text{pH} \approx 2$ [2 - 8]. Введение аминогруппы в молекулу оксоароматического соединения сильно увеличивает основность по карбонильной группе [7, 8]. При закреплении аминогруппы в юлолидиновом фрагменте 7-аминокумарина основность этой группы в основном состоянии становится меньше, чем основность карбонильной группы в возбужденном состоянии [7], что способствует реакции фотопротонирования производных 7-аминокумарина. В этаноле (EtOH) фотопротонирование кумарина 102 (K102)

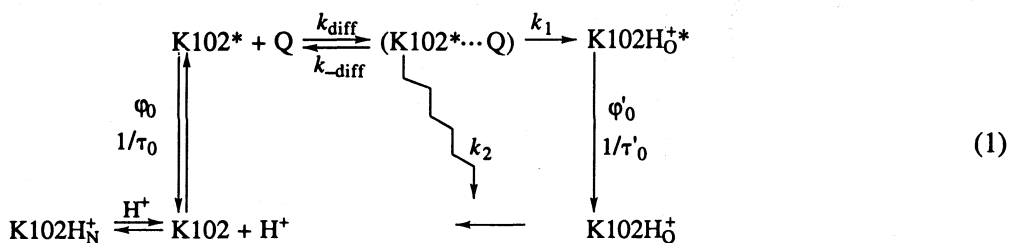


серной кислотой является диффузионно-ограниченным необратимым процессом, в котором существенную роль играют эффекты нестационарной диффузии реагентов [8]. Поскольку

растворитель оказывает существенное влияние на динамику реакции меж- и внутримолекулярного фотопереноса протона [9, 10], представляет интерес выяснить влияние вязкости, полярности и протонодонорных свойств растворителя на константу скорости данной фотореакции и предельный (концентрация кислоты $\rightarrow \infty$) квантовый выход флуоресценции продукта. С этой целью в настоящей работе исследовано протонирование K102 по карбонильной группе в возбужденном состоянии серной кислотой в метаноле (MeOH), EtOH, пропаноле (PrOH), изопропаноле (*i*-PrOH), бутаноле (BuOH), *втор*-бутаноле (*s*-BuOH), этиленгликоле ((CH₂OH)₂) и воде (H₂O), а также трифторуксусной кислотой в ацетонитриле (MeCN) и EtOH.

Описание методики эксперимента приведено в [7, 8]. Квантовые выходы флуоресценции определяли без учета поправки на показатель преломления растворителя. Измерения выполняли при 20°C. Спирты очищали и обезвоживали по методике, приведенной в [11].

Основные процессы, протекающие в системе K102-H₂SO₄ в этаноле при возбуждении в длинноволновой области (365 нм), в которой катион с протонированной аминогруппой (K102H_N⁺) практически не поглощает возбуждающего света, показаны на схеме [8]:



В других растворителях K102 взаимодействует в основном и возбужденном состояниях с серной кислотой аналогичным образом. На схеме (K102*...Q) обозначает комплекс встречи K102 и донора протона (Q), ϕ_0 и τ_0 – квантовый выход и время жизни флуоресценции K102, ϕ'_0 и τ'_0 – квантовый выход и время жизни флуоресценции продукта фотореакции (K102H₂O⁺) при возбуждении его из основного состояния, k_{diff} и $k_{-\text{diff}}$ – константы скорости образования и распада комплекса встречи, k_1 и k_2 – константы скорости образования возбужденного продукта переноса протона и индуцированной реакцией безызлучательной дезактивации. В соответствии с результатами работы [8] диссоциацией катиона K102H₂O⁺ пренебрегаем. Величины k_{diff} и $k_{-\text{diff}}$ рассчитывали по уравнениям [12]:

$$k_{\text{diff}} = 4\pi r(D_Q + D_{\text{K102}})N_A, \quad (2)$$

$$k_{-\text{diff}} = k_{\text{diff}}/V_M, \quad (3)$$

где r – радиус комплекса встречи, D_Q и D_{K102} – коэффициенты диффузии реагентов Q и K102*, N_A – число Авогадро, V_M – объем комплекса встречи. Коэффициенты диффузии K102* (D_{K102}) и молекулы H₂SO₄ ($D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) рассчитывали по эмпирическому соотношению Отмера–Такара [13]

$$D = 14.0 \times 10^{-5} V^{0.6} \eta_s, \quad (4)$$

где V – мольный объем вещества в см³/моль, η_s – вязкость растворителя при 20°C сП. Значения η_s заимствованы из [14 - 16] и составляют 0.5448, 1.083, 1.938, 2.080, 2.608, 3.382, 16.600 и 1.000 сП для MeOH, EtOH, PrOH, *i*-PrOH, BuOH, *s*-BuOH, этиленгликоля и H₂O соответственно. При туше-

нии флуоресценции K102 протоном H⁺ коэффициент диффузии тушителя (D_H) рассчитывали по соотношению

$$D_H = \lambda_+ RT/F^2, \quad (5)$$

где λ_+ – предельная протонная проводимость растворителя, F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Необходимые для расчета величины λ_+ (146.1, 62.4, 41.8, 37.5, 36.2, 30.1, 27.7 и 349.8 Ом⁻¹моль⁻¹см² для MeOH, EtOH, PrOH, *i*-PrOH, BuOH, *s*-BuOH, этиленгликоля и H₂O соответственно) заимствованы из работ [15 - 17].

Суммарная константа скорости переноса протона и индуцированной безызлучательной дезактивации (k_i) определяется следующим уравнением

$$k_i = k_1 + k_2 = k_{-\text{diff}}k_q/(k_{\text{diff}} - k_q), \quad (6)$$

где k_q – константа скорости тушения флуоресценции K102*. Для данной схемы квантовый выход флуоресценции исходной формы (ϕ) в присутствии кислоты определяется выражением

$$\phi_0/\phi = 1 + k_q\tau_0[Q]. \quad (7)$$

Отношение квантовых выходов флуоресценции катиона K102H₂O⁺ и исходной формы K102

$$\frac{\phi'}{\phi} = \frac{\phi'_\infty}{\phi_0} k_q\tau_0[Q], \quad (8)$$

где ϕ'_∞ – предельный ($[Q] \rightarrow \infty$) квантовый выход флуоресценции продукта фотореакции [18]:

$$\phi'_\infty = k_1\phi'_0/(k_1 + k_2) = \phi_r\phi'_0. \quad (9)$$

В табл. 1 приведены спектрально-люминесцентные параметры K102 и катиона K102H₂O⁺ и кинетические константы схемы (1). Видно, что

Таблица 1. Длины волн (λ_f , λ'_f), квантовые выходы (ϕ_0 , ϕ'_∞) K102 и катиона K102H₂O⁺, времена жизни (τ_0), константы скорости излучательной (k_f) и безызлучательной (k_d) дезактивации первого возбужденного состояния K102 и константы скорости тушения флуоресценции (k_q) K102 серной кислотой в различных растворителях при 20°C

Растворитель	λ_f	λ'_f	Φ_0	Φ'_∞	τ_0 , нс	k_f	k_d	k_q	k'_q
	нм					$\times 10^{-8}$, с $^{-1}$		$\times 10^{-9}$, л/(моль с)	
MeOH	476	530	0.79	0.39	4.47	1.77	0.47	17.8	15.0
EtOH	471	530	0.80	0.45 (0.43)	4.36	1.83	0.46	4.79 (2.08)	3.56
PrOH	468	530	0.86	0.48	4.45	1.93	0.32	2.76	2.69
<i>i</i> -PrOH	463	530	0.80	0.41	4.24	1.89	0.47	3.28	2.85
BuOH	468	530	0.99	0.44	4.36	2.27	0.02	2.23	1.67
<i>s</i> -BuOH	460	530	0.87	0.39	4.17	2.09	0.31	1.69	1.40
(CH ₂ OH) ₂	482	535	0.87	0.35	5.16	1.69	0.25	2.67	1.74
H ₂ O	491	535	0.99	0.29	5.04	1.26	0.72	29.9	27.6
MeCN	460	520	0.67	0.42	4.2	1.59	0.79	2.16	—

Примечание. Точность определения k_q 1%; величины k'_q определены с учетом эффекта нестационарности, радиус комплекса встречи 9 Å. Для MeCN и EtOH (значения в скобках) донор протона – трифторуксусная кислота.

величина k_f растет с увеличением длины углеводородной цепи в молекуле спирта. Это может быть обусловлено изменением величины коэффициента Эйнштейна A для спонтанного излучательного перехода. В данном случае при условии постоянства дипольного момента перехода должна наблюдаться линейная корреляция частоты максимума флуоресценции (ν_f) и $(k_f n)^{1/3}$ в ряду однотипных растворителей (алифатические спирты, этиленгликоль и вода), что и имеет место в действительности:

$$\nu_f = (14280 \pm 1340) + (12.16 \pm 2.89)(k_f n)^{1/3},$$

где n – показатель преломления растворителя; коэффициент корреляции $\gamma = 0.864$. Величина ϕ_∞' зависит от природы растворителя и достигает 48% для пропанола. Значение λ_f' слабо зависит от свойств растворителя. Константы скорости реакции K102* с CF_3COOH в EtOH и MeCN практически одинаковы. Обращает на себя внимание различие величин ϕ_∞' (на ≈ 1.5 порядка) для фотопротонирования K102 при реакции с CF_3COOH в MeCN при возбуждении в длинноволновой (365 нм) и коротковолновой (320 нм [7]) полосах поглощения. Во втором случае (320 нм) возбуждается протонированная по атому азота форма K102H_N^+ . Образование K102H_O^+ происходит в две стадии: 1) кислотная диссоциация K102H_N^+ на K102^* и H^+ , 2) образование конечного продукта K102H_O^+ по схеме (1). Поскольку на второй стадии квантовый выход образования K102H_O^+ высок и не зависит от растворителя, малая величина ϕ_∞' объясняется либо медленной диссоциацией K102H_N^+ , либо эффективной безызлучательной дезактивацией, индуцированной диссоциацией катиона K102H_N^+ . Для учета влияния растворителя на константы скорости процессов Камлет, Тафт и др. [19, 20] предложили использовать уравнение, в котором неспецифические (параметр полярности и поляризуемости π^*) и специфические (α и β – параметры кислотности и основности) взаимодействия между растворенным веществом и растворителем рассматриваются отдельно:

$$X = X_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta, \quad (10)$$

где X – исследуемое свойство в данном растворителе, X_0 – исследуемое свойство в циклогексане. Величины π^* , α и β заимствованы из работы [20] и составляют $\pi^* = 0.60, 0.54, 0.52, 0.48, 0.47, 0.92, 1.09$; $\alpha = 0.93, 0.83, 0.78, 0.76, 0.79, 0.90, 1.17$; $\beta = 0.62, 0.77, 0.84, 0.95, 0.88, 0.52, 0.47$ для MeOH, EtOH, PrOH, *i*-PrOH, BuOH, этиленгликоля и H_2O соответственно. Десятичный логарифм константы скорости излучательной дезактивации

синглетного возбужденного состояния ($\lg k_f$) коррелирует с параметрами Камлета–Тафта по соотношению (10) ($X_0 = 8.69 \pm 0.09$, $a = -0.499 \pm 0.098$; $\gamma = 0.915$). Рассчитанное значение $\lg k_f$ в циклогексане в пределах ошибки расчета согласуется с экспериментальным (8.61 [21]). Величина $\lg k_d$ не коррелирует с параметрами Камлета–Тафта ($\gamma = 0.437$).

Так как в EtOH фотопротонирование K102 является диффузионно-ограниченным необратимым процессом [8], величина k_q должна быть обратно пропорциональна вязкости растворителя (закон Стокса). На рис. 1 представлена зависимость k_q от $1/\eta$. Видно, что в вязких спиртах (PrOH, *i*-PrOH, BuOH, *s*-BuOH) значение k_q линейно растет с увеличением $1/\eta$, а в области малой вязкости (MeOH и H_2O) наблюдается отклонение от линейности. Это указывает на то, что при малых значениях η , диффузия тушителя осуществляется быстрее, чем следует из закона Стокса. Известно, что протон в воде и в низкомолекулярных одноатомных спиртах имеет аномально высокую подвижность вследствие передачи по цепочке водородных связей [17]. Можно предположить, что протонирование K102* в исследованных протонных растворителях осуществляется либо молекулярной формой серной кислоты, либо сольватированным протоном.

Для решения этого вопроса по соотношениям (2) – (6) были рассчитаны коэффициенты диффузии K102* (D_{K102}), протона (D_{H}) и молекулы H_2SO_4 ($D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$), значения k_{diff} протона и серной кислоты при $r = 9 \text{ \AA}$ [8], величины k_i для взаимодействия K102* с протоном и с молекулой серной кислоты

Таблица 2. Коэффициенты диффузии K102* (D_{K102}), протона (D_{H}) и молекулы H_2SO_4 ($D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$), кинетические характеристики (k_{diff} и k_i) фотопереноса протона при взаимодействии K102* с H_2SO_4 в различных растворителях при 20°C

Растворитель	D_{K102}	D_{H}	$D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$k_{\text{diff}} \times 10^{-9}$, л/(моль с)		$k_i \times 10^{-9}$, с $^{-1}$	
	$\times 10^6$, см 2 /с			I	II	I	II
MeOH	8.88	38.9	23.6	32.4	22.1	15.3	25.6
EtOH	4.47	16.6	11.9	14.3	11.1	2.58	2.84
PrOH	2.50	11.1	6.63	9.23	6.21	2.06	2.58
<i>i</i> -PrOH	2.33	9.98	6.18	8.34	5.79	2.35	3.05
BuOH	1.86	9.63	4.93	7.78	4.62	1.16	1.42
<i>s</i> -BuOH	1.43	8.01	3.80	6.40	3.55	0.974	1.26
(CH $_2$ OH) $_2$	0.29	7.37	0.77	5.20	0.73	1.42	<0
H $_2$ O	4.84	97.9	12.8	66.4	12.0	25.7	<0

Примечание. I – взаимодействие K102* с H^+ , II – с молекулой H_2SO_4 , радиус комплекса встречи 9 Å.

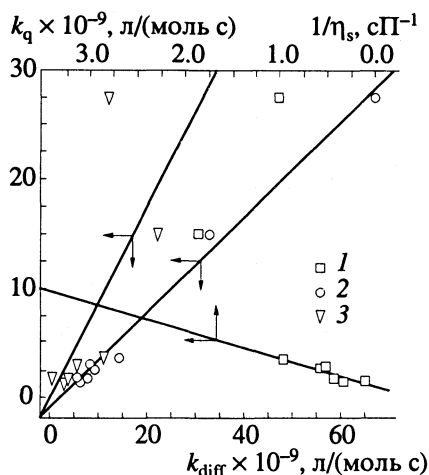


Рис. 1. Зависимость константы скорости тушения флуоресценции k_q кумарина 102 серной кислотой от обратной вязкости растворителя η_s (1) и соотношение между k_q и константами скорости диффузии реагентов k_{diff} для случая взаимодействия с протоном (2) и молекулой H_2SO_4 (3).

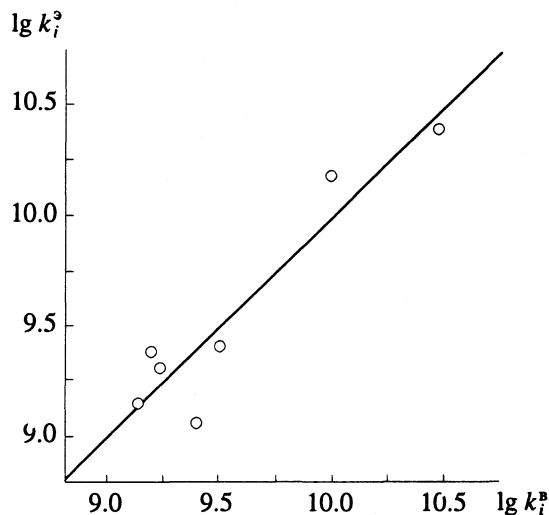
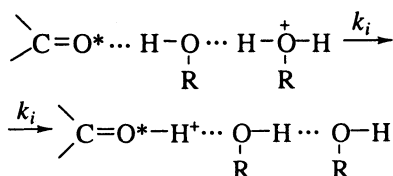


Рис. 2. Корреляция между найденными из эксперимента и рассчитанными по соотношению (10) константами скорости дезактивации синглетного возбужденного состояния K102.

(табл. 2). На рис. 1 приведена зависимость k_q от k_{diff} . Видно, что k_q хорошо коррелирует с k_{diff} для сольватированного протона ($\gamma = 0.994$) и не коррелирует с k_{diff} для молекулярной формы кислоты ($\gamma = 0.637$). Кроме того, из данных табл. 2 видно, что если тушителем флуоресценции K102 является молекула H_2SO_4 , то значения k_i в этиленгликоле и воде получаются отрицательными. Это свидетельствует о том, что рассмотрение молекулы серной кислоты в качестве тушителя неадекватно данным эксперимента.

Таким образом, можно считать доказанным, что тушение флуоресценции K102 осуществляется сольватированным протоном. Отклонение от линейности зависимости k_q ($1/\eta_s$) в области малых значений η_s обусловлено ускоренной диффузией протона по цепочке водородных связей. На рис. 2 приведена зависимость между найденными из эксперимента величинами $\lg k_i$ и рассчитанными по соотношению (10). Видно, что наблюдается линейная корреляция ($X_0 = 5.48 \pm 0.78$, $s = -2.08 \pm 0.80$, $a = 6.19 \pm 1.38$; $\gamma = 0.938$). Основное влияние на величину k_i оказывает протондонорная способность растворителя.

Исходя из того, что увеличение кислотности растворителя приводит к росту k_i , а увеличение полярности и поляризуемости — к уменьшению k_i , можно предположить, что энергия активации мономолекулярной реакции распада комплекса встречи



определяется двумя факторами: 1) энергией разрыва связи H—OR, 2) разностью энергий стабилизации комплекса встречи и переходного состояния в растворителе (эта энергия меньше для переходного состояния за счет большей делокализации положительного заряда). Увеличение кислотности растворителя приводит к уменьшению барьера активации реакции за счет первого фактора, а увеличение полярности — к увеличению барьера реакции за счет второго фактора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arnett E.M. // Progr. Phys. Org. Chem. 1963. V. 1. P. 223.
2. Ireland J.F., Wyatt P.A.H. // Adv. Phys. Org. Chem. 1976. V. 12. P. 131.
3. Schulman S.G. // Anal. Chim. Acta. 1977. V. 93. P. 239.
4. Соколова И.В., Лобода Л.И. // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 6. С. 35.
5. Yakatan G.J., Juneau R.J., Schulman S.G. // Anal. Chem. 1972. V. 44. № 6. P. 1044.
6. Wolfbeis O.S. // Z. Naturforsch. A. 1977. B. 32. № 9. S. 1065.
7. Дружинин С.И., Бурсулая Б.Д., Ужинов Б.М. и др. // Журн. общ. химии. В печати.
8. Дружинин С.И., Бурсулая Б.Д., Ужинов Б.М. // Журн. прикл. спектроскопии. В печати.
9. Agmon N., Huppert D., Masad A., Pines E. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 25. P. 10407.
10. Jalink C.J., van Ingen W.M., Huizer A.H., Varma C.A.G.O. // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1991. V. 87. № 8. P. 1103.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 519 с.

12. *Rehm D., Weller A.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1969. B. 73. № 8/9. S. 834.
13. *Othmer D.F., Thakar M.S.* // Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45. № 3. P. 589.
14. *Landolt-Börnstein S.* Zahlenwerte und Funktionen aus Physik. Chemie. Astronomie. Geophysik und Technik. B. II. Teil 4 - 6. B.: Springer Verlag, 1963.
15. *De Lisi R., Goffredi M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. I. 1974. V. 70. № 5. P. 787.
16. *De Lisi R., Goffredi M., Turco L.V.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. I. 1976. V. 72. № 2. P. 436.
17. *Fernandez-Prini R., Spiro M.P.* // Physical Chemistry of Organic Solvent Systems. L.: Plenum Press, 1973. P. 525.
18. *Druzhinin S.I., Rodchenkov G.M., Uzhinov B.M.* // Chem. Phys. 1988. V. 128. № 2/3. P. 383.
19. *Abboud J.-L. M., Kamlet M.J., Taft R.W.* // Progr. Phys. Org. Chem. 1981. V. 13. P. 485.
20. *Kamlet M.J., Abboud J.-L. M., Abraham M.H., Taft R.W.* // J. Org. Chem. 1983. V. 48. № 17. P. 2877.
21. *Jones G. (II), Jackson W.R., Choi Ch.-Y.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 2. P. 294.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

УДК 548.33:547.854.4:

СТРОЕНИЕ И БИОНЕЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ
ПОЛИМОРФНЫХ ФОРМ МЕТИЛУРАЦИЛА© 1993 г. Н. Б. Леонидов*, П. М. Зоркий**, А. Э. Масунов**, О. П. Гладких**,
В. К. Бельский***, А. В. Дзябченко***, С. А. Иванов***

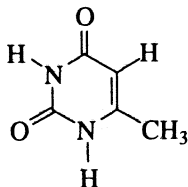
*Временный межотраслевой научно-технический коллектив "Биоэффект", Москва

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

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

Две кристаллические полиморфные формы фармакопейного препарата 6-метилурацила значительно различаются по биологическому действию. Установлено, что в основном эти формы состоят из кристаллических фаз I и II соответственно. Кристаллическая структура I известна из литературы. Монокристаллы II изучены на автоматическом дифрактометре в настоящей работе. В обеих полиморфных модификациях молекулы имеют практически плоское строение, но есть небольшие геометрические различия. Посредством Н-связей в кристаллах I молекулы объединены в димеры, а димеры ассоциированы в слои; в кристаллах II ассоциаты представляют собой плоские ленты. Высказано предположение, что при растворении кристаллов II (в отличие от кристаллов I) в растворе в течение некоторого времени сохраняются обрывки лент; последнее порождает различие в сольватных комплексах. В результате в растворах, полученных из разных полиморфных форм, присутствуют различные ассоциаты и сольватные комплексы, что может стабилизировать и геометрические различия молекул.

Фундаментальное значение полиморфизма органических соединений приобретает чрезвычайно важный практический аспект, когда объектами исследования являются биологически активные вещества. Хорошо известны многочисленные примеры существенных различий в биологическом действии разных кристаллических форм (полиморфных форм и кристаллосольватов) одного и того же химического соединения. Представляется чрезвычайно важным установить физико-химическую природу этих различий, изучить многообразие факторов, влияющих на изменение свойств лекарственных препаратов. В настоящей работе в этом плане изучены полиморфные модификации метилурацила (2,4-диоксо-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидина)



используемого в качестве лекарственного вещества с анаболической и антикатаболической активностью [1].

Ранее [2, 3] было установлено, что метилурацил существует в виде двух форм, отличающихся строением, физико-химическими характеристиками и антиоксидантной активностью (in vitro и in vivo). Первая из них представляет собой фар-

макопейный препарат, вторая – получена его рекристаллизацией.

В литературе имеются сообщения о рентгенографических исследованиях кристаллического 6-метилурацила. В работе [4] выполнен полнопрофильный анализ порошкограмм и предложена моноклинная кристаллическая структура I, характеризующаяся следующими параметрами: $a = 4.5137$, $b = 10.9883$, $c = 11.7224$ Å, $\beta = 97.554^\circ$, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$. В работе [5] приведены следующие кристаллографические данные: $a = 3.910$, $b = 10.445$, $c = 14.817$ Å, $\alpha = 69.28^\circ$, $\beta = 82.45^\circ$, $\gamma = 79.25^\circ$, пространственная группа $P\bar{1}$, $Z = 4$, т.е. кристаллы описаны как триклинные с двумя симметрически независимыми молекулами.

В настоящей работе рентгенографически (метод порошка) исследованы две бионезэквивалентные кристаллические формы метилурацила, о которых сообщалось в работах [2, 3]. Кроме того, на автоматическом дифрактометре изучены монокристаллы II, полученные нами из водного раствора фармакопейного препарата.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов II проводился на дифрактометре "Syntex P1". Параметры элементарной ячейки: $a = 20.583(4)$, $b = 3.909(1)$, $c = 14.804(3)$ Å, $\beta = 110.88(2)^\circ$, пространственная группа $C2/c$, $Z = 8$. Нам удалось установить, что путем перехода к новым кристалло-

графическим осям ($X = y$, $Y = x/2 + y/2$, $Z = x/2 + y/2 + z$) можно получить параллелепипед повторяемости с параметрами $a = 3.91$, $b = 10.45$, $c = 14.82$ Å, $\alpha = 63.3^\circ$, $\beta = 82.5^\circ$, $\gamma = 79.3^\circ$, что полностью совпадает со значениями параметров, приведенными в работе [5]. Таким образом, изученные монокристаллы представляют собой ту же фазу, которая исследовалась в работе [5], однако авторы этой работы не сумели правильно выбрать оси координат и установить истинную пространственную группу с моноклинной базоцентрированной решеткой. Координаты атомов в ячейке приведены в таблице. Описание структуры этих кристаллов дано ниже.

Дифрактограмма порошка исходного фармакопейного метилурацила была однозначно проиндентифицирована на основе моноклинной ячейки с параметрами $a = 4.594$, $b = 10.955$, $c = 11.754$ Å, $\beta = 97.96^\circ$, что достаточно хорошо соответствует результатам работы [4]. Наблюдалось также хорошее согласие интенсивности рефлексов этой порошкограммы и теоретической порошкограммы, вычисленной на основании данных [4]. Дифрактограмма порошка, полученного при рекристаллизации, содержала линии, сильно уширенные из-за малого размера кристаллов. Однако ее сопоставление с теоретической порошкограммой, вычисленной по данным проведенного нами рентгеноструктурного анализа монокристалла II, однозначно доказывает идентичность основного компонента этого порошка и полученных нами при рекристаллизации монокристаллов.

Таким образом, установлено, что фармакопейный препарат метилурацила в основном образован кристаллами I, а его рекристаллизат – кристаллами II. Строение обеих модификаций нам полностью известно. Это позволяет искать объяснение различия их биологической активности в особенностях кристаллической структуры.

Кристаллографические координаты и изотропные тепловые параметры атомов ($\text{\AA}^2$) в структуре 6-метилурацила

Атом	x	y	z	$U \times 10^3$
N(1)	0.0735(2)	0.2418(8)	0.0781(2)	38(1)
O(2)	0.0612(1)	0.5124(8)	-0.0626(2)	36(1)
N(3)	0.1642(2)	0.2533(8)	0.0203(2)	50(1)
O(4)	0.2684(1)	0.0134(8)	0.1048(2)	49(1)
C(2)	0.0975(2)	0.3429(11)	0.0076(3)	34(2)
C(4)	0.2081(2)	0.0693(10)	0.0990(3)	35(2)
C(5)	0.1790(2)	-0.0266(11)	0.1682(3)	37(2)
C(6)	0.1139(2)	0.0591(10)	0.1590(3)	36(2)
C(7)	0.0810(2)	-0.0247(12)	0.2309(3)	52(2)
H(1)	0.025(2)	0.285(14)	0.071(3)	8(1)
H(3)	0.184(2)	0.323(12)	-0.028(3)	5(1)
H(5)	0.209(2)	-0.151(13)	0.224(4)	7(1)
H(71)	0.068(2)	0.166(13)	0.257(3)	9(1)
H(72)	0.034(2)	-0.141(13)	0.195(3)	7(1)
H(73)	0.113(2)	-0.158(14)	0.282(4)	11(1)

Строение молекул в кристаллах I и II отличается незначительно (рис. 1). Наблюдаемые различия в длинах связей и валентных углах, по-видимому, в основном обусловлены погрешностями или возникают в результате малых отклонений от равновесной формы изолированной молекулы, вызванных межмолекулярными взаимодействиями. Окружение молекулы в каждой из полиморфных модификаций, а следовательно, и силовое поле, в котором она находится, имеет свою специфику, что и порождает небольшие вариации геометрических характеристик. В обеих полиморфных формах молекулы имеют строение, очень близкое к плоскому, но есть и отклонения

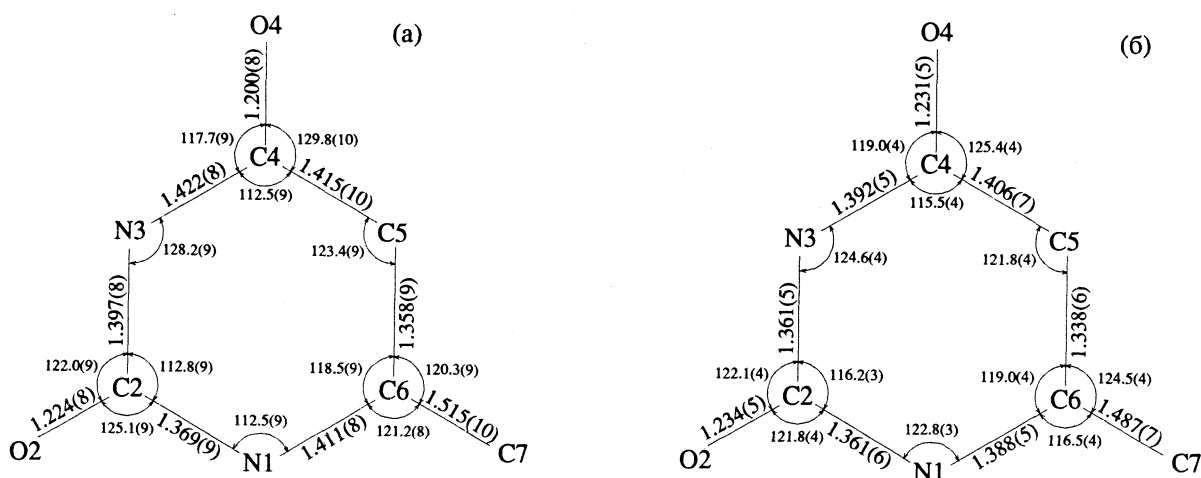


Рис. 1. Длины связей и валентные углы в структурах I (а) и II (б). В скобках дана вероятная среднеквадратичная погрешность, порядок которой определяется последней из приводимых значащих цифр.

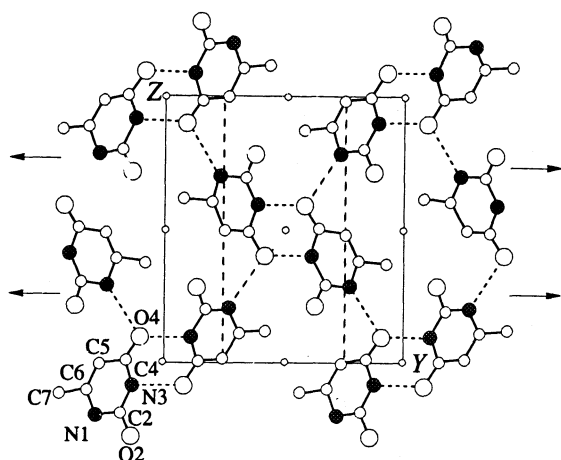


Рис. 2. Проекция элементарной ячейки кристаллической структуры I на плоскость YZ.

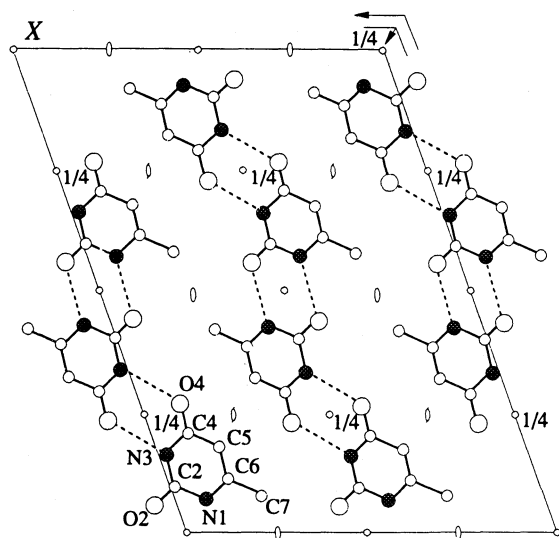


Рис. 3. Проекция элементарной ячейки кристаллической структуры II на плоскость XZ.

от плоскостности, заметно превышающие вероятную погрешность. Расстояния (Å) атомов от плоскости N1–C3–C5 равны:

Атом	C2	C4	C6	O2	O4	C7
I	–0.008	–0.003	0.010	–0.020	–0.011	0.040
II	–0.003	0.005	0.011	0.020	0.057	0.049

Как видим, плоскую конфигурацию молекулы метилурацила нарушает атом углерода группы CH_3 , а в кристаллах II еще и атом O4. Чтобы оценить значимость приведенных величин, был выполнен расчет оптимальной конформации свободной молекулы по методу молекулярной механики с использованием различных стартовых конфигураций (по программе MMX [6]). При этом оказалось, что минимальная энергия соответствует плоской модели молекулы, в которой нет даже небольших отклонений, наблюдаемых в кристаллах I и II. Таким образом, согласно нашим

данным, конформация изолированной молекулы является плоской, но она обладает некоторой подвижностью и может в ограниченных пределах меняться под влиянием межмолекулярных взаимодействий.

Если строение молекул в кристаллах I и II не обнаруживает существенных различий, то их упаковка различается принципиально, прежде всего в отношении реализующейся системы водородных связей (рис. 2, 3). В структуре I (рис. 2) молекулы объединены в centrosymmetric димеры связями $\text{N}(3)–\text{H}\dots\text{O}(4)$ (расстояние $\text{N}(3)\dots\text{O}(4)$ 2.87 Å); эти димеры в свою очередь с помощью связей $\text{N}(1)–\text{H}\dots\text{O}(4)$ (2.85 Å) объединяются в слои, параллельные плоскости YZ. Образующийся слоистый Н-ассоциат, согласно символике, описанной впервые в работе [7], характеризуется графом $L_3^4(2, 6)$.

Проведенный нами [8] систематический анализ кристаллических структур многочисленных производных урацила показал, что аналогичная сетка Н-связей, описываемая графом $L_3^4(2, 6)$, имеется в ряде веществ данного класса, в частности в кристаллическом урациле, где молекулы этой сетки лежат в одной плоскости и связи $\text{N1}–\text{H}\dots\text{O4}$ между димерами дополняются связями $\text{C}(5)–\text{H}\dots\text{O}(2)$ и $\text{C}(6)–\text{H}\dots\text{O}(2)$. В случае кристаллов I группа CH_3 не образует Н-связей, и ван-дер-ваальсово отталкивание метильной группы от атома O(2) поворачивает димер так, что он выходит из плоскости сетки. В результате связь $\text{C}(5)–\text{H}\dots\text{O}(2)$ (3.31 Å) в структуре I возникает между молекулами разных сеток. Кроме того, молекулы соседних сеток расположены так, что карбонильная группа одной молекулы оказывается над антипараллельной ей карбонильной группой другой молекулы (рис. 4а). В работе [8] такая ситуация была отнесена нами к “специфическим стэкинг-контактам”.

В кристаллах II каждая молекула образует по две Н-связи с каждой из двух соседних молекул, в которые она преобразуется посредством ближайших центров инверсии (рис. 3). Если исходная молекула имеет координаты x, y, z , то связь $\text{N}(1)–\text{H}\dots\text{O}(2)$ образуется с молекулой, имеющей координаты $-x, 1-y, -z$ ($\text{N}\dots\text{O}$ 2.87 Å, $\text{H}\dots\text{O}$ 1.91 Å, угол NHO 165°), а связь $\text{N}(3)–\text{H}\dots\text{O}(4)$ дает молекулу с координатами $1/2-x, 1/2-y, -z$ (2.83 Å, 1.86 Å, 171°). Таким образом, в кристаллах присутствуют Н-ассоциаты, являющиеся цепями (их можно назвать и лентами) и характеризуемые графом $C_2^4(2)$. Каждая лента состоит из димеров (таких же, как в кристаллах I), соединенных парными Н-связями. Линейность Н-связей приводит к тому, что молекулы, составляющие ленту, лежат в одной плоскости. Соседние ленты, связанные трансляцией, складываются в слои, имеющие

вид стопок, с образованием специфических межмолекулярных стэкинг-контактов, в которых карбонильная группа одной молекулы располагается над центром ароматического цикла другой (рис. 4б). Между соседними слоями специфические контакты отсутствуют. Слои преобразуются друг в друга поворотом вокруг параллельных их плоскостям осей 2_1 . При этом оси 2_1 проходят наклонно к направлению лент, что приводит к скрещенному расположению лент соседних слоев (рис. 5). Аналогичная упаковка сходных по строению лент наблюдается в моноклинной модификации 1,3-диметилаурацила, в которой, однако, ленты образованы связями $\text{NCH}_3 \cdots \text{O}$. Другие примеры кристаллических производных урацила, в которых имеются сходные (но иначе расположенные) ленты, приведены в работе [8].

Поскольку проявлению биологической активности предшествует растворение, ясно, что различие биологического действия растворов, полученных из кристаллов I и II, должно быть обусловлено их структурными особенностями, определяемыми строением полиморфных форм. Представляется важным обсудить возможный механизм наследования раствором некоторых элементов структуры исходного кристалла. Такой механизм может объяснять и другие проявления различий свойств растворов [9].

Естественно предположить, что, по крайней мере, в течение некоторого времени в растворах органических веществ могут сохраняться ассоциаты или фрагменты ассоциатов (молекулярные агломераты), присутствующие в растворяемом кристалле [10]. Тогда растворение полиморфных форм может давать растворы с различной структурой. Вообще говоря, при подходящих условиях различие может сохраняться сколь угодно долго (если каждый раствор достиг своего равновесного состояния и эти состояния не одинаковы). Но, коль скоро речь идет о сравнительно непрочных Н-ассоциатах, более вероятно, что со временем растворы разных полиморфных форм придут к одинаковому равновесному состоянию, однако это время может быть достаточно долгим.

Скрупулезные термодинамические исследования [11] показывают, что, вопреки устоявшемуся мнению, димеризация с образованием амидной Н-связи дает значительный выигрыш в свободной энергии как в неполярном растворителе CCl_4 ($\Delta G = -32$ кДж/моль), так и в водном растворе ($\Delta G = -26$ кДж/моль). Это позволяет считать, что димеры амидного типа, присутствующие в обеих полиморфных формах, при растворении сохраняют термодинамическую стабильность.

В кристаллах I такие димеры связаны одиночными Н-связями (в слоях), а в кристаллах II — парными Н-связями (в лентах). Очевидно, что при растворении в первом случае разъединение димеров осуществляется легче и раствор очень

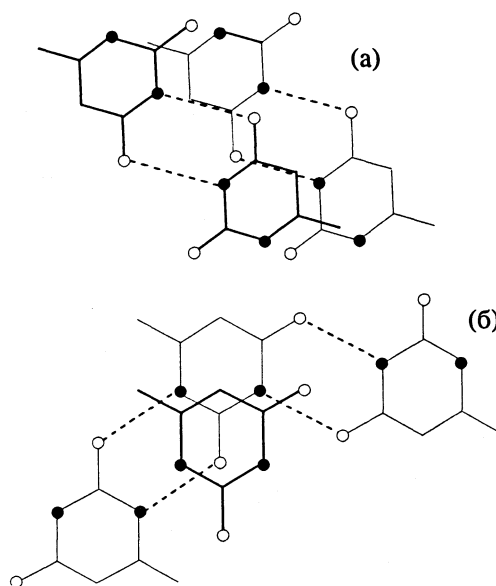


Рис. 4. Проекция димеров соседних сеток в кристалле I на среднюю плоскость молекулы (а) и проекция фрагментов соседних лент в кристаллах II на среднюю плоскость молекулы (б).

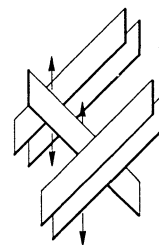


Рис. 5. Схема расположения ленточных Н-ассоциатов в кристаллической структуре II.

быстро должен превратиться в совокупность относительно свободных димеров, между которыми временами возникают слабые одиночные Н-связи. Во втором случае в растворе довольно долго могут существовать более или менее крупные обрывки лент, поскольку разрыв парных Н-связей происходит труднее. Эти фрагменты лент имеют достаточно жесткую структуру, но если одна из двух Н-связей, соединяющих молекулы в ассоциаты, разрывается, то возникает “шарнир”. Благодаря таким “шарнирам” не исключается и образование глобулярных систем.

Очевидно, что при формировании структуры раствора и при его биологическом действии существенную роль играют сольватные (в частности, гидратные) комплексы. Образование сольватов (молекулярных конгломератов), по-видимому, стабилизирует структурные различия, порожденные разным строением полиморфных форм. Более того, при этом могут возникать и новые конформационные эффекты.

При растворении кристаллов I освобождаются сильные электроноакцепторные (протонодонорные) центры NH и именно с ними в первую очередь будут взаимодействовать молекулы растворителя. Напротив, при растворении кристаллов II, по-видимому, сохраняются фрагменты лент, в которых все протоны уже участвуют в Н-связях, и свободными акцепторными центрами оказываются лишь карбонильные группы. В такой ситуации весьма вероятно образование специфических межмолекулярных контактов $O=C\cdots O$, которые, как показано в работе [12], часто приводят к пирамидальной координации атома С карбонильной группы. Поскольку в молекуле метилурацила имеются два таких атома, могут реализоваться различные варианты отклонения от плоской конформации. Отсюда, на наш взгляд, следует, что характер ассоциации и сольватации влияет на распределение электронной плотности в молекуле и может поддерживать в ней тонкие геометрические особенности, проявляющиеся в изменении физических, химических и биологических свойств [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. В 2-х т. 10-е изд. М.: Медицина, 1986. Т. 2. С. 138.
2. Леонидов Н.Б., Елисеева С.В., Таран Ю.П. и др. // Тез. III Всесоюз. конф. "Биоантиоксидант". М., 1989. С. 72.
3. Шишкина Л.Н., Леонидов Н.Б., Таран Ю.П. // Там же. С. 55.
4. Reck G., Kretschmer R.-G., Kutschabsky L., Pritzkow W. // Acta Cryst. Ser. A. 1988. V. 44. P. 417.
5. Srikrishnan T., Parthasarathy R. // Amer. Cryst. Assoc. Ser. 2. 1984. V. 12. P. 55.
6. Allinger N.L., Sprague J.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 3893.
7. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. // Acta Cryst. Ser. B. 1980. V. 36. P. 3112.
8. Масунов А.Э., Грищенко С.И., Зоркий П.М. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 221.
9. Леонидов Н.Б. // Там же. 1985. Т. 59. № 5. С. 1292.
10. Etter M.C. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 4601.
11. Doig A., Williams D.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 1. P. 338.
12. Burgi H., Dunitz F. // Acc. Chem. Res. 1983. V. 16. P. 153.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.14

ДИНАМИКА КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА МЕТИЛВИОЛОГЕНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ В АНИОННЫХ МИЦЕЛЛАХ

© 1993 г. В. А. Надточенко*, Н. Н. Денисов*, В. Гульбинас**, В. Бутвилас**, А. Урбас**

Российская академия наук, Институт химической физики, Черноголовка**Академия наук Литвы, Институт физики, Вильнюс*

Поступила в редакцию 30.11.92 г.

Методом пикосекундного лазерного фотолиза изучена динамика фотовозбужденных комплексов с переносом заряда (КПЗ) метилвиологена (MB^{2+}) с нафталином, антраценом, бензантраценом и дибензантраценом (Ar) в метаноле и водном растворе анионных мицелл NaLS, определены короткоживущие спектры поглощения возбужденных КПЗ при возбуждении в полосе с переносом заряда. Показано, что возбужденное состояние можно представить как $MB^+ \dots Ar^+$. Установлено, что его время жизни в метанольном растворе в 5 - 10 раз меньше, чем в мицеллах для каждого КПЗ. Дан анализ корреляции времени жизни возбужденных КПЗ с величиной коэффициента экстинкции, положением максимума и полушириной полосы с переносом заряда для комплексов в обеих средах, обсужден эффект мицеллярного окружения на стабилизацию возбужденного состояния.

Фотоиндуцированное разделение зарядов, их рекомбинация в образующейся ионной паре или состоянии с переносом заряда определяются электронным взаимодействием (V), ответственным за перенос электрона между донором D и акцептором A, энергетической щелью $-\Delta G_0$, энергией реорганизации λ и динамикой растворителя. В зависимости от величин этих параметров возможны различные механизмы образования и релаксации ионной пары [1 - 4]. Слабые донорно-акцепторные комплексы с переносом заряда (КПЗ) ароматических молекул (Ar) с различными акцепторами электронов являются удобными объектами для исследования процесса фоторазделения зарядов, элементарного акта реакции переноса электрона [5 - 9]. С точки зрения моделирования процессов переноса электрона в биологии, представляет интерес динамика возбужденных КПЗ в белковых и мембранных системах, а также в модельных системах, например в мицеллах или липосомах. КПЗ метилвиологена (MB^{2+}) с ароматическими молекулами значительно сдвигается в сторону комплексообразования в случае водных растворов анионных мицелл по сравнению со спиртовыми и водно-спиртовыми растворами [9 - 11]. Этот эффект в основном обусловлен увеличением локальной концентрации реагентов за счет одновременной сольubilизации молекулы Ar и MB^{2+} одной анионной мицеллой [9, 11, 12]. В настоящей работе исследуется релаксация возбужденных в полосе с переносом заряда

комплексов MB^{2+} с нафталином, антраценом, 1,2-бензантраценом и 1,2,3,4-дибензантраценом в метанольном и мицеллярном (натрий лаурил сульфат, NaLS) растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали без дополнительной очистки метилвиологен дихлорид производства фирмы "Serva", антрацен сцинтилляционный, нафталин "ч. д. а." и 1,2-бензантрацен, 1,2,3,4-дибензантрацен производства фирмы "Fluka AG"; NaLS производства фирмы "Fluka AG" дополнительно дважды перекристаллизовывали из 96%-ного этанола после экстракции додецилового спирта сухим этиловым эфиром в аппарате Сокслета. Растворы готовили в тридистиллированной воде. Метанол чистили перегонкой.

Спектры поглощения получали в 1 см кварцевых кюветах на спектрофотометрах "Specord UV-VIS" и "Specord M-40". Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре "Aminco-Bowman".

Наносекундный импульсный фотолиз осуществляли с помощью второй либо третьей гармоник Nd^{3+} : YAG-лазера в 1 см кварцевой кювете в анаэробных условиях. Установка наносекундного фотолиза описана ранее [13].

Пикосекундные кинетические измерения проводили на установке, созданной на базе $KGd(WO_4)$ -лазера [14], работающей по схеме возбуждение-зондирование. Временная аппаратная функция составляла 6 пс. Возбуждение образца осуществляли либо второй гармоникой основной

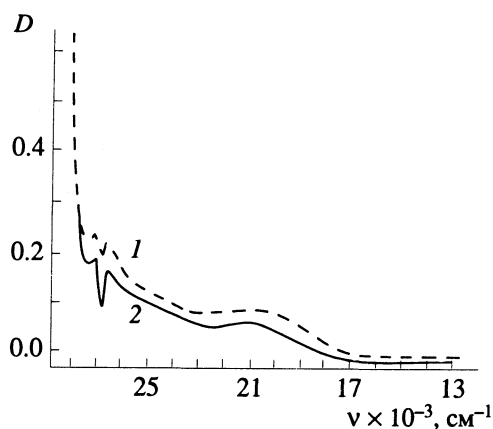


Рис. 1. Спектр поглощения КПЗ антрацена с MB^{2+} в мицеллярном (1) и метанольном (2) растворах; $[\text{A}] = 10^{-4}$ М, $[\text{MB}^{2+}] = 3 \times 10^{-4}$ (1) и 6×10^{-3} М.

частоты лазера (533 нм), либо импульсом суммарной частоты от импульса на основной частоте лазера и второй гармоники импульса на частоте комбинационного рассеяния (378 нм). Импульс зондирования на длине волны 610 либо 467 нм генерировался параметрическим усилителем на DKDP-кристалле с накачкой второй гармоникой (533 нм). Плотность энергии импульса возбуждения составляла до 20 мДж/см², зондирующего импульса – до 1 мДж/см². Существенных изменений в наблюдаемых кинетических кривых при изменении плотности энергии возбуждения или зондирования при трехкратном понижении энергии не наблюдалось.

Дифференциальные спектры поглощения возбужденных КПЗ в пикосекундном диапазоне получали на установке с пикосекундным Nd:YAG³⁺-лазером. Длительность импульса возбуждения составляла 30 пс. Возбуждение осуществляли

второй либо третьей гармоникой основной частоты лазера. Для зондирования спектров поглощения использовали излучение пикосекундного континуума от D₂O с возбуждением основной гармоникой. Пикосекундные измерения выполняли в аэробных условиях. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование КПЗ в метанольном и мицеллярном растворах. В растворах MB^{2+} с нафталином, антраценом, 1,2-бензантраценом или 1,2,3,4-дибензантраценом наблюдается относительно малоинтенсивная длинноволновая полоса поглощения, которую можно отнести к полосе КПЗ между MB^{2+} и Аг. Для примера на рис. 1 показан спектр системы MB^{2+} с 1,2,3,4-дибензантраценом в мицеллярном и метанольном растворах. Образующиеся КПЗ не люминесцируют. При равных концентрациях MB^{2+} и Аг в мицеллярном растворе поглощение КПЗ выражено более сильно по сравнению с метанольным раствором. На примере антрацена с MB^{2+} было показано, что этот эффект обусловлен солюбилизацией MB^{2+} анионной мицеллой [10]. Образование КПЗ нафталина и антрацена с MB^{2+} описано ранее [10, 15 - 17]. Данные о КПЗ MB^{2+} с 1,2-бензантраценом и 1,2,3,4-дибензантраценом ранее не приводились.

Зависимость поглощения КПЗ от $[\text{MB}^{2+}]$ спрямляется в координатах Скэтчарда, откуда определяются константы равновесия



и коэффициенты экстинкции комплекса. Для всех исследуемых систем характерны комплексы состава 1 : 1, что согласуется с данными для КПЗ MB^{2+} с другими аренами [18]. Эффективная

Таблица 1. Время жизни возбужденных КПЗ, значения ν_{max} и $\Delta\nu_{1/2}$ полос КПЗ, коэффициент экстинкции, $-\Delta G_0$ и константа равновесия K

Среда	$(1/\tau) \times 10^{-10}, \text{с}^{-1}$	$\nu_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}, \text{см}^{-1}$	$\epsilon_{\text{max}}, \text{М}^{-1} \text{см}^{-1}$	$-\Delta G_0, \text{эВ}$	$K, \text{М}$
нафталин						
MeOH	5.56	25870 ± 570	2400	385 ± 30	2.08	20 ± 3
NaLS	1.50	25773 ± 100	2550	356 ± 12		122 ± 12
антрацен						
MeOH	>13.3	21000 ± 250	2600	290 ± 60	1.63	22 ± 8
NaLS	7.14	20500 ± 250	2700	210 ± 25		720 ± 90
1,2-бензантрацен						
MeOH	>16.7	21000 ± 600	2000	490 ± 100	1.72	22 ± 4
NaLS	4.29	20800 ± 200	2000	340 ± 50		1090 ± 90
1,2,3,4-дибензантрацен						
MeOH	>13.3	21720 ± 110	2500	280 ± 100	1.89	34 ± 20
NaLS	4.63	21840 ± 150	2600	289 ± 55		753 ± 80

константа равновесия (1) в мицеллах NaLS существенно больше значения константы в метанольном растворе (табл. 1) для всех исследуемых комплексов вследствие одновременной сольubilизации арена и MV^{2+} одной мицеллой. Более низкие значения констант равновесия в системах MV^{2+} –нафталины в работах [15, 16] объясняются, видимо, использованием других сред (ацето- и бутиронитрил). Наиболее вероятным местом локализации КПЗ в мицеллах можно считать границу

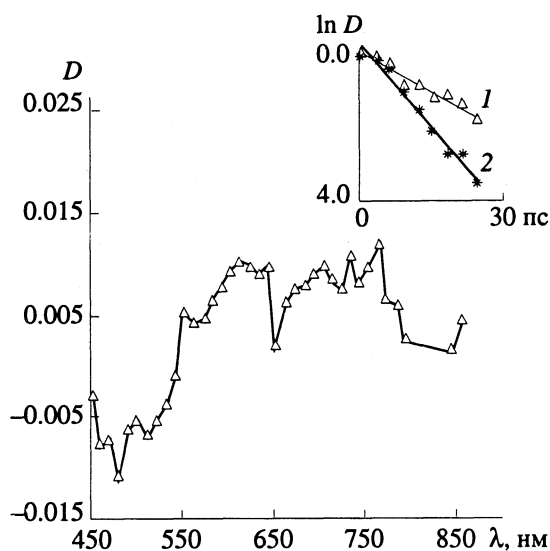


Рис. 2. Дифференциальный спектр поглощения фотовозбужденного комплекса антрацена с MV^{2+} в мицеллярном растворе. На врезке показана кинетика дезактивации возбужденного КПЗ в мицеллярном (1) и метанольном (2) растворах.

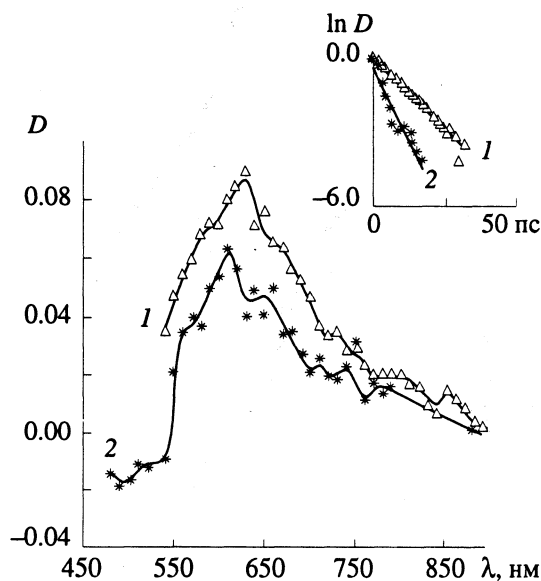


Рис. 3. Дифференциальный спектр поглощения фотовозбужденного комплекса 1,2-бензантрацена с MV^{2+} ; обозначения см. рис. 2.

раздела мицелла/вода, причем, по-видимому, КПЗ ориентирован на поверхности мицеллы таким образом, что молекула углеводорода обращена в сторону мицеллы, а дикатион MV^{2+} – в сторону водного раствора. Такая модель локализации КПЗ также согласуется с принятыми представлениями о преимущественном месте локализации арена на границе раздела мицелла/вода [19], с данными по тушению возбужденных состояний ароматического углеводорода гидрофильными ионами из водной фазы [20]. Таким образом, при переходе от метанольной системы к мицеллярной, донорно-акцепторный КПЗ арена с MV^{2+} оказывается в области двойного слоя мицеллы, на границе раздела мицелла/вода. Полярность локального мицеллярного окружения, как следует из экспериментов с различными флуоресцентными зондами [21], близка по величине полярности метанола.

Импульсный фотолиз КПЗ. При возбуждении исследуемых донорно-акцепторных комплексов в полосу переноса заряда (530 нм) наносекундным лазером радикальные продукты не наблюдаются ни в метанольном, ни в мицеллярном растворах. В работах [15 - 17] сообщалось об образовании катион-радикала MV^+ при наносекундном фотолизе комплекса с нафталином в полосу КПЗ (530 нм) с низким выходом (не более 0.02). В условиях наших экспериментов MV^+ не наблюдается. Установлено образование ион-радикальных продуктов при возбуждении в молекулярную полосу поглощения ароматического углеводорода, но при этом фотоактивным является триплетное состояние углеводорода [10]. В настоящей работе фотохимия процессов взаимодействия возбужденных

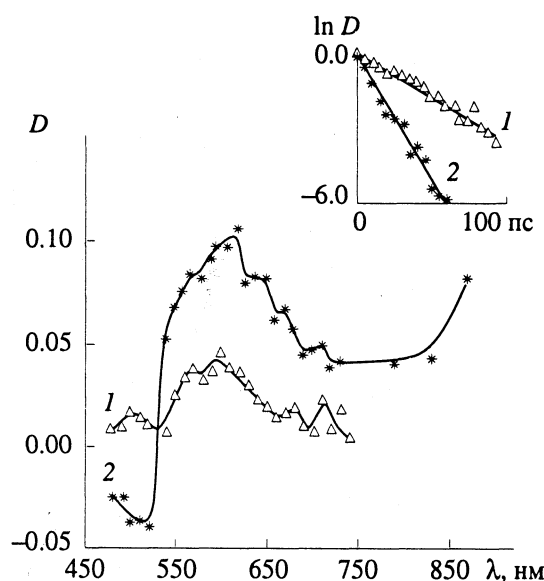


Рис. 4. Дифференциальный спектр поглощения фотовозбужденного комплекса 1,2,3,4-дибензантрацена с MV^{2+} ; обозначения см. рис. 2.

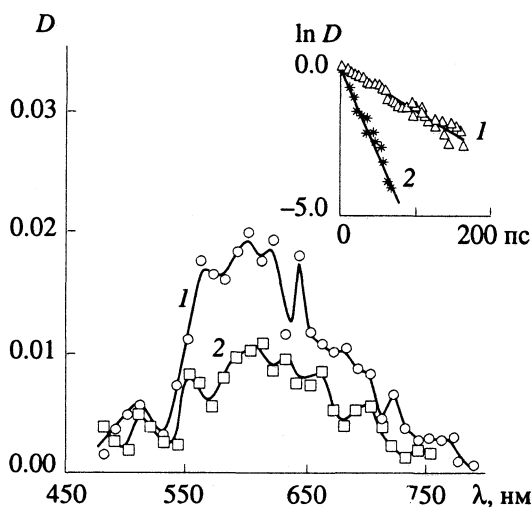


Рис. 5. Дифференциальный спектр поглощения фотовозбужденного комплекса нафталина с MB^{2+} в мицеллярном растворе при задержке 0 (1) и 60 пс (2). На врезке показана кинетика дезактивации возбужденного КПЗ в мицеллярном (1) и метанольном (2) растворах.

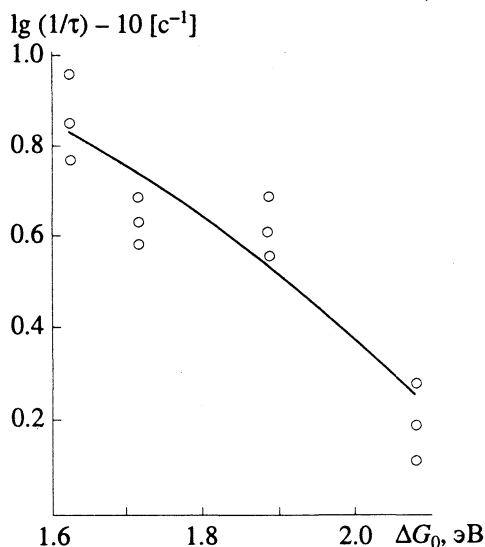


Рис. 6. Зависимость обратного времени жизни фотовозбужденных КПЗ от величины энергетической щели.

триплетных ароматических углеводородов с MB^{2+} не рассматривается.

При возбуждении исследуемых комплексов в полосу переноса заряда пикосекундным лазером обнаружены спектры короткоживущих интермедиатов. На рис. 2 - 5 представлены дифференциальные спектры поглощения и полулогарифмические анаморфозы кинетики гибели возбужденных состояний КПЗ. В экспериментах с пикосекундным фотолизом установлено:

1) экспоненциальная кинетика гибели возбужденного состояния КПЗ (рис. 2 - 5);

2) время жизни возбужденного состояния в мицеллярном растворе существенно больше, чем в метанольном растворе (табл. 1);

3) во всех пикосекундных дифференциальных спектрах поглощения наблюдается полоса поглощения около 605 нм, близкая по положению максимума и форме к характерной полосе поглощения катион-радикала $\text{MB}^{\cdot+}$ (рис. 2 - 5);

4) ионная сила мицеллярного раствора (от 0 до 0.3 M NaCl) не влияет на время жизни возбужденного состояния КПЗ.

Появление характерной полосы поглощения $\text{MB}^{\cdot+}$ в дифференциальных спектрах позволяет сделать вывод, что возбужденный комплекс можно представить как ионную пару $\text{MB}^{\cdot+} \dots \text{Ag}^+$. Независимость от ионной силы мицеллярного раствора времени жизни возбужденного КПЗ, по-видимому, означает, что более медленная релаксация КПЗ в мицеллах по сравнению с метанолом не определяется эффектом электрического поля границы раздела. Данные о положении синглетных и триплетных уровней молекул Ag и MB^{2+} , а также о редокс-потенциалах Ag и MB^{2+} (табл. 2), из которых можно оценить положение уровня ($\text{Ag}^+ \dots \text{MB}^{\cdot+}$), согласуются с выводом о том, что дезактивацию указанных КПЗ можно рассматривать как перенос электрона внутри комплекса, так как уровни молекулярного возбуждения лежат выше уровней состояния с переносом заряда. Помимо этого, наблюдается зависимость скорости релаксации КПЗ от величины энергетической щели $-\Delta G_0$ (рис. 6), характерная для скорости релаксации состояния с переносом заряда в КПЗ [1 - 3, 15, 16].

В экспериментах с пикосекундным фотолизом измерены константы скорости переноса электрона внутри комплексов. Кроме того, из анализа формы и интенсивности полосы поглощения КПЗ можно оценить значения величин V и λ . Согласно существующим представлениям о спектрах КПЗ и скорости реакции термического переноса электрона, коэффициент экстинкции $\epsilon(v_{\text{max}})$, форма полосы КПЗ $D(v)$ контролируются практически одними и теми же значениями интеграла V и франк-кондоновского фактора $FC(h\nu)$, что и реакция термического переноса электрона $-V$, $FC(h\nu = -\Delta G_0)$ [22, 23]. При этом по полуширине полосы с переносом заряда можно судить о величине энергии реорганизации λ , а по величине коэффициента экстинкции — о величине V . Тот факт, что полуширина и коэффициент экстинкции в метаноле и NaLS практически совпадают, означает, что значения V и λ в этих средах должны быть близки.

Чтобы провести численные оценки V и λ , воспользуемся моделью для спектров поглощения

КПЗ [23], согласно которой справедливы следующие соотношения:

спектр поглощения полосы КПЗ определяется выражением

$$D(\nu) = D(\nu_{\max})FC(h\nu), \quad (2)$$

величина коэффициента экстинкции $\epsilon(\nu_{\max})$ равна [24]

$$\epsilon(\nu_{\max}) = 707.6V^2\alpha^2R^2/(\lambda_s kT)^{1/2}h\nu_{\max}, \quad (3)$$

где $\alpha \equiv 1$, $R \equiv r_{\text{Ar}^+} + r_{\text{MB}^+}$ (значения $r_{\text{Ar}^+} = 3.55, 3.64, 3.65$ и $3.71 \text{ \AA}$ для нафталина, антрацена, бензантрацена и дибензантрацена соответственно, $r_{\text{MB}^+} = 3.6 \text{ \AA}$ рассчитаны из данных об энергии сольватации соответствующих катионов [24]).

Соотношение между максимумом полосы КПЗ ($\nu_{\max}$), внутренней (λ_{in}) и внешней (λ_s) энергиями реорганизации и энергетической щели $-\Delta G_0$.

$$h\nu_{\max} = -\Delta G_0 + \lambda_s + \lambda_{in}, \quad (4)$$

FC можно представить в виде

$$FC(h\nu) = \sum_{w=0}^{\infty} (S^w/w!) e^{-S} \times \quad (5)$$

$$\times \exp[-(h\nu - \lambda_s - w h\omega)^2/4\lambda_s kT],$$

где $Sh\omega = \lambda_{in}$, а $h\omega$ – величина кванта колебательной моды, определяющей λ_{in} , далее принята равной 1500 см^{-1} [23].

Таким образом, представляется возможность из спектральных данных оценить значения V и λ_s , λ_{in} путем решения вариационной задачи при аппроксимации формы полосы КПЗ на основе уравнений (2), (3) и (5) (табл. 3). При этом имеет смысл аппроксимировать только длинноволновое плечо полосы КПЗ, так как с коротковолновой стороны происходит переналожение молекулярных полос с полосой переноса заряда (рис. 1).

Таблица 2. Окислительно-восстановительные потенциалы ($E_{1/2}$ [21]), положение возбужденных уровней нафталина, антрацена, 1,2-бензантрацена, 1,2,3,4-дибензантрацена (E_i [22]) и значения $-\Delta G_0$ для соответствующих КПЗ (эВ)

Аг	$E_{1/2} (\text{Аг} / \text{Аг}^+)$	E_{S_1}	E_T	$-\Delta G_0$
Нафталин	1.54	3.93	2.63	2.08
Антрацен	1.09	3.28	1.83	1.63
1,2-Бензантрацен	1.18	3.20	2.05	1.72
1,2,3,4-Дибензантрацен	1.25	3.26	2.20	1.89

Примечание. Для метилвиологена $E_{S_1} = 4.13 \text{ эВ}$, $E_T = 3.10 \text{ эВ}$, $E_{1/2}(\text{MB}^+/\text{MB}^{2+}) = -0.44 \text{ эВ}$ [23].

Данное обстоятельство является основным источником погрешности в определении λ . Тем не менее, как видно из полученных таким путем данных (табл. 1, 3), основное соотношение (4) между $-\Delta G_0$, λ_s , λ_{in} и $h\nu_{\max}$ выполняется достаточно хорошо и величина V составляет $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-1}$. Если исходить из предположения, что величина V при ядерной конфигурации оптического перехода мало отличается от значения V в ядерной конфигурации термического переноса электрона, то можно оценить параметр Ландау–Зиннера (P_{12}) для реакции переноса электрона внутри комплекса [23]:

$$P_{12} = 1 - \exp\{-V^2/h\bar{\nu}[\pi/(\lambda_s + \lambda_{in})kT]^{1/2}\}, \quad (6)$$

где средняя частота $\bar{\nu}$ определяется по известному выражению [23]

$$\bar{\nu}^2 = (\omega_v^2 \lambda_{in} + \omega_s^2 \lambda_s) / (\lambda_{in} + \lambda_s) \quad (7)$$

Большие значения параметра P_{12} позволяют предположить, что скорость переноса электрона

Таблица 3. Основные параметры переноса электрона в комплексе ($\text{Ar}^+ \dots \text{MB}^+$), определяемые в процедуре моделирования полосы с переносом заряда

Среда	$\lambda_s \times 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$	$\lambda_{in} \times 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$	$\nu \times 10^{13}, \text{ с}^{-1}$	P_{12}	$V, \text{ см}^{-1}$	$h\nu_{\max}', \text{ см}^{-1}$
нафталин						
NaLS	7.66 ± 0.19	1.32 ± 0.29	1.72	0.55 ± 0.15	687	25320 ± 480
MeOH	6.70 ± 0.50	2.10 ± 0.40		0.57 ± 0.18	700	
антрацен						
NaLS	3.92 ± 0.30	3.27 ± 0.33	3.03	0.26 ± 0.10	454	20356 ± 660
MeOH	5.86 ± 0.46	2.00 ± 1.04	2.29	0.24 ± 0.10	487	21027 ± 1480
1,2-бензантрацен						
NaLS	4.98 ± 0.50	1.62 ± 0.30	2.2	0.43 ± 0.12	510	20493 ± 800
MeOH	6.70 ± 2.00	1.82 ± 0.98	2.08	0.59 ± 0.13	670	22413 ± 2980
1,2,3,4-дибензантрацен						
NaLS	4.27 ± 0.40	3.25 ± 0.33	2.7	0.27 ± 0.10	456	21850 ± 730
MeOH	3.25 ± 0.33	4.02 ± 0.42	3.3	0.22 ± 0.10	434	21720 ± 750

Примечание. $h\nu_{\max}'$ – положение максимума полосы поглощения, рассчитанное по (4).

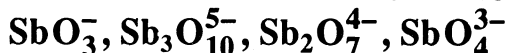
при дезактивации возбужденного КПЗ контролируется не электронным взаимодействием V , а динамикой молекулярного окружения, определяющей различие в скорости релаксации $\text{Ar}^+\dots\text{MB}^+$ для исследуемых двух сред. Для более глубокого понимания особенностей динамики полярного окружения комплекса на границе раздела мицелла/вода необходимы дополнительные экспериментальные данные о релаксации неравновесных диполей с различной глубиной погружения в гидрофобную часть мицеллы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miyasaka H., Ojima S., Mataga N. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 3380.
2. Asahi T., Mataga N. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 1956.
3. Masnovi J.M., Huffman J.C., Kochi J.K. et al. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 106. № 1/2. P. 20 - 25.
4. Ebbsen T.W., Maring L.E., Peters K.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 7400.
5. Mataga N., Shioyama H., Kanda Yu. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 314.
6. Asahi T., Mataga N. // Ibid. 1989. V. 93. № 18. P. 6575.
7. Mataga N., Karen A., Okada T. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 88. P. 4650.
8. Mataga N., Asahi T., Kanda Yu., Okada T. // Chem. Phys. 1988. V. 127. P. 249.
9. Матага Н. Возбужденные состояния / Под ред. В. Ратайчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. С. 502.
10. Надточенко В.А., Рубцов И.В., Джабиев Т.С., Смирнов В.А. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 2. С. 209.
11. Atherton S.J., Hubig S.M., Callan T.J. et al. // J. Chem. Phys. 1987. V. 91. P. 3117.
12. Solution Behavior of Surfactants. Theoretical and Applied Aspects / Ed. by K.M. Mittal, E. Fendler. N.Y.: Plenum Press, 1982. P. 273.
13. Надточенко В.А., Рубцов И.В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1058.
14. Васильева М.А., Гульбинас В., Кабелка В. и др. // Квантовая электроника. 1984. Т. 11. № 7. С. 1431.
15. Hubig S.M. // J. Lumin. 1991. V. 47. P. 137.
16. Hubig S.M. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 2903.
17. Jones C.(II), Malba V. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 119. № 2/3. P. 105.
18. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984. С. 71, 91.
19. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела. М.: Мир, 1980. 526 с.
20. Fendler J.H. Membrane mimetic chemistry. N.Y.: J. Wiley, 1982. P. 522.
21. Suppan P. // J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. 1990. V. 50. № 3. P. 293.
22. Ванников А.В., Гришина А.Д. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 8. С. 1397.
23. Penfield K.W., Miller J.R., Paddon-Row M.N. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 17. P. 5061.
24. Parker V.D. // Ibid. 1976. V. 98. № 1. P. 98.
25. Маны Ч., Барнес К. Электрохимия реакций в неводных системах. М.: Химия, 1974. 106 с.
26. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О. Беккера. Л.: Химия, 1976. 372 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 66.021.2+546.31+661.886

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНТИМОНАТОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ГАЗООБРАЗНЫХ ИОНОВ

© 1993 г. Б. К. Касенов, Б. К. Жакибаев, Ш. Б. Касенова

Академия наук Республики Казахстан

Химико-металлургический институт, Караганда

Карагандинский государственный университет

Поступила в редакцию 06.11.92 г.

Сравнительными методами рассчитаны стандартные термодинамические функции антимонатов щелочных металлов составов MSbO_3 , $\text{M}_5\text{SbO}_{10}$, $\text{M}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$ и M_3SbO_4 . По уравнению Капустинского вычислены их энергии кристаллических решеток. Рассчитаны стандартные энтальпии образования гипотетических газообразных анионов SbO_3^- , $\text{Sb}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{Sb}_2\text{O}_7^{4-}$, SbO_4^{3-} .

Антимонаты щелочных металлов привлекают внимание исследователей как соединения, обладающие ценными физико-химическими свойствами. Следует подчеркнуть, что до настоящего времени практически не исследованы их термодинамические свойства, за исключением рекомендованной величины $\Delta_f H^\circ$ (298.15 К) для Na_3SbO_4 , равной -1485.3 кДж/моль [1].

Данная работа посвящена расчету стандартной энтропии, энтальпии, энергии Гиббса и энергии образования, энергии кристаллических решеток ($U_{\text{кр}}$) антимонатов щелочных металлов и гипотетических газообразных ионов SbO_3^- , $\text{Sb}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{Sb}_2\text{O}_7^{4-}$, SbO_4^{3-} .

В связи с тем, что As и Sb являются аналогами и соседями по V группе Периодической системы, а арсенаты и антимонаты – изоструктурными соединениями, исходными опорными точками для расчета стандартной энтальпии образования антимонатов служили аналогичные характеристики арсенатов щелочных металлов, которые заимствованы из [2].

Энтальпию образования антимонатов щелочных металлов вычисляли из соотношения

$$a = \Delta_f H^\circ (298.15, \text{Na}_3\text{AsO}_4, \text{тв}) / \Delta_f H^\circ (298.15, \text{Na}_3\text{SbO}_4, \text{тв}), \quad (1)$$

где параметр a оказался равным 0.9675. Этот коэффициент был принят постоянным для расчета величин $\Delta_f H^\circ$ (298.15) других антимонатов. Энтальпия $\Delta_f H^\circ$ (298.15, Na_3AsO_4 , тв), равная -1535.53 кДж/моль, также заимствована

из [1]. С учетом (1) расчет $\Delta_f H^\circ$ (298.15) антимонатов щелочных металлов проводили по схеме

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ (298.15, \text{M}_x\text{Sb}_y\text{O}_z, \text{тв}) = \\ = a \Delta_f H^\circ (298.15, \text{M}_x\text{As}_y\text{O}_z, \text{тв}). \end{aligned} \quad (2)$$

Вычисленные значения энтальпий образования антимонатов приведены в табл. 1.

Расчет энтропий S° (298.15) антимонатов производили методом ионных инкрементов. В связи с отсутствием не только экспериментальных данных по величинам S° (298.15) антимонатов, но и расчетных величин S° (298.15) антимонатных ионов, значения последних оценивали сравнительным методом из значений S° (298.15) фосфатных и арсенатных ионов, которые заимствованы из [3]. Учитывая, что энтропия элементов и соединений возрастает с увеличением порядковых номеров элементов, нами найдены линейные зависимости значений энтропий антимонатных анионов от порядкового номера P, As и Sb, которые описываются следующими уравнениями (Дж/(моль К)):

$$S^i(298.15 \text{ ЭО}_4^{3-}) = 52.85 + 1.05 N_{\text{Э}}, \quad (3)$$

$$S^i(298.15 \text{ ЭО}_3^-) = 49.4 + 0.667 N_{\text{Э}}, \quad (4)$$

$$S^i(298.15 \text{ Э}_2\text{O}_7^{4-}) = 109.3 + 1.21 N_{\text{Э}}, \quad (5)$$

где $S^i(298.15)$ – энтропийные инкременты ионов, $N_{\text{Э}}$ – порядковые номера P, As и Sb. Энтальпию $S^i(298.15)$ для $\text{Sb}_3\text{O}_{10}^{5-}$ вычисляли на основе принципа аддитивности по схеме

$$\begin{aligned} S^i(298.15, \text{Sb}_3\text{O}_{10}^{5-}) = \\ = S^i(298.15, \text{SbO}_3^-) + S^i(298.15, \text{Sb}_2\text{O}_7^{4-}). \end{aligned} \quad (6)$$

Термодинамические характеристики антимонатов щелочных металлов

Анти- монат	$-\Delta_f H^\circ$ (298.15), кДж/моль	S° (298.15), Дж/(моль К)	$-\Delta G^\circ$ (298.15), кДж/моль	$U_{кр}$, кДж/ /моль
Li_3SbO_4	1600.9	149.9	1483.8	5162
Na_3SbO_4	1485.3	210.2	1366.3	4805
K_3SbO_4	1501.8	248.0	1382.1	4412
Rb_3SbO_4	1498.6	274.4	1376.0	4304
Cs_3SbO_4	1506.3	309.2	1386.4	4099
$\text{Li}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$	2448.0	229.0	2240.5	4334
$\text{Na}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$	2334.9	309.4	2124.9	4164
$\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$	2397.2	359.8	2186.2	3964
$\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$	2380.0	395.0	2165.2	3905
$\text{Cs}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$	2374.3	441.4	2163.2	3800
$\text{Na}_5\text{Sb}_3\text{O}_{10}$	3160.5	427.4	2865.1	4967
$\text{K}_5\text{Sb}_3\text{O}_{10}$	3234.1	490.4	2937.5	4776
$\text{Rb}_5\text{Sb}_3\text{O}_{10}$	3219.9	534.4	2918.5	4721
$\text{Cs}_5\text{Sb}_3\text{O}_{10}$	3210.0	592.4	2913.2	4619
LiSbO_3	863.5	97.9	778.7	371
NaSbO_3	833.4	118.0	748.1	345
KSbO_3	830.2	130.6	744.6	316
RbSbO_3	850.9	139.4	764.3	308
CsSbO_3	844.9	151.0	759.2	300

Вычисленные по уравнениям (3) - (6) значения $S^\circ(298.15)$ для ионов SbO_4^{3-} , SbO_3^- , $\text{Sb}_2\text{O}_7^{4-}$ и $\text{Sb}_3\text{O}_{10}^{5-}$ равны соответственно 106.4; 83.4; 171.0 и 254.4 Дж/(моль К). Необходимые для расчета величин $S^\circ(298.15)$ антимонатов значения энтропийных инкрементов катионов щелочных металлов заимствованы из [3].

В таблице приведены рассчитанные величины стандартных энтропий антимонатов. По уравнению Гиббса-Гельмгольца найдены стандартные энергии Гиббса антимонатов, которые также представлены в таблице.

Энергии кристаллических решеток ($U_{кр}$) антимонатов вычислены по уравнению Капустинского [4]. Значения термодинамического радиуса иона SbO_4^{3-} и ионных радиусов щелочных металлов (по Шеннону и Превитту) заимствованы из [5].

В таблице приведены вычисленные данные по $U_{кр}$ ортоантимонатов щелочных металлов M_3SbO_4 . В связи с тем, что термодинамические радиусы остальных антимонатных ионов неизвестны, величины $U_{кр}$ антимонатов других составов вычисляли сравнительным методом из аналогичных данных $U_{кр}$ арсенатов щелочных металлов [6]. Для величин $U_{кр}$ соединений M_3AsO_4 и M_3SbO_4 получили линейное соотношение, которое приняли постоянным для расчета других антимонатов:

$$U_{кр}(\text{M}_x\text{Sb}_y\text{O}_z), \text{ кДж/моль} = -185.07 + 1.343 U_{кр}(\text{M}_x\text{As}_y\text{O}_z). \quad (7)$$

Для расчета величин $U_{кр}$ антимонатов состава MSbO_3 , $\text{M}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{M}_5\text{Sb}_3\text{O}_{10}$ по уравнению (7) применяли значения $U_{кр}$ соединений мышьяка того же состава. Вычисленные значения $U_{кр}$ антимонатов приведены в таблице.

Найденные величины энтальпии образования и энергии кристаллических решеток позволили по преобразованному циклу Борна-Габера [4] вычислить теплоты образования гипотетических газообразных антимонатных ионов. Например,

$$-\Delta_f H^\circ(298.15, \text{SbO}_4^{3-}, \text{г}) = U_{кр}(\text{M}_3\text{SbO}_4) - \Delta_f H^\circ(298.15, \text{M}_3\text{SbO}_4, \text{тв}) + 3\Delta_f H^\circ(298.15, \text{M}^+, \text{г}). \quad (8)$$

Энтальпии образования каждого газообразного антимонатного аниона вычислена из величин $U_{кр}$ всех антимонатов ряда щелочных металлов. Рассчитанные значения $\Delta_f H^\circ(298.15)$ газообразных ионов SbO_4^{3-} , $\text{Sb}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{Sb}_3\text{O}_{10}^{5-}$ и SbO_3^- равны соответственно -7713 ± 589 , -8604 ± 480 , -10542 ± 308 и -1718 ± 103 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. В. 10. Ч. I. 300 с.
2. Касенов Б.К. Синтез и физико-химические свойства арсенатов s- и некоторых p-, d- и f-элементов. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1991. 44 с.
3. Кумок В.Н. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
4. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 355 с.
5. Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто. М.: Мир, 1982. 320 с.
6. Касенов Б.К., Абишев Д.Н., Бухарицын В.О. Термохимия арсенатов щелочных металлов. Алмата: Наука, 1988. 68 с.

УДК 541.183

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОРМ АДсорбЦИИ
МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА НА V_2O_5/Al_2O_3 и CuO

© 1993 г. А. А. Давыдов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа, Новосибирск

Поступила в редакцию 31.08.92 г.

Изучены ИК-спектроскопические проявления адсорбции и превращений малеинового ангидрида (МА) на CuO - и V_2O_5/Al_2O_3 -катализаторах полного и парциального окисления соответственно. Идентифицированы формы адсорбции МА на этих катализаторах: на CuO образуются преимущественно структуры, содержащие COO^- -группы, в то время как на V_2O_5/Al_2O_3 происходит адсорбция МА с сохранением молекулярной структуры за счет образования донорно-акцепторной связи с группой $C=O$.

Для выяснения характера взаимодействия и превращений бензола и его производных на поверхности оксидных катализаторов существенное значение имеют данные о взаимодействии с поверхностью катализаторов малеинового ангидрида (МА), который является продуктом окислительного превращения бензола на катализаторах типа V_2O_5 и $V-Mo-O$ [1, 2]. В данной работе метод ИК-спектроскопии был использован для изучения форм адсорбции МА и выявления их спектральных проявлений. Были исследованы два типа катализаторов: V_2O_5/Al_2O_3 (известный как катализатор парциального окисления [1, 2]) и CuO (катализатор полного окисления [3]). Мы полагаем, что на этих катализаторах должны наблюдаться существенные различия в формах адсорбции МА, поскольку на первом из них МА, образующийся в результате окисления бензола, не доокисляется, а десорбируется в виде целевого продукта, а на CuO — легко доокисляется, и основными продуктами являются CO_2 и H_2O .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектроскопическое исследование проводили на образцах CuO ($\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$) и V_2O_5/Al_2O_3 (10 мас. % V_2O_5), методики приготовления которых подробно изложены в [4] и [5, 6] соответственно. Образцы катализаторов прессовали в таблетки площадью 3 - 5 см^2 и массой $\sim 50 \text{ мг}$. Инфракрасные спектры регистрировали на спектрометре UR-20 при комнатной температуре в специальной кювете, позволявшей осуществлять обработку образцов в вакууме и кислороде при температурах вплоть до 773 К, проводить адсорбцию и десорбцию газов и паров и регистрацию спектров с компенсацией газовой фазы адсорбата. Для получения окисленной поверхности образцы прогревали в кислороде при 673 К в течение 0.5 ч с последующим вакуумированием при комнатной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ спектров МА, адсорбированного на окисленной поверхности V_2O_5/Al_2O_3 при 293 К (рис. 1, спектр 3), показывает, что МА адсорбируется преимущественно в виде двух форм. Одна из них характеризуется сохранением $C=O$ -связей МА, и ей соответствуют интенсивные полосы поглощения (п. п.) ~ 1780 и 1870 см^{-1} , близкие по положению к наиболее интенсивным п. п., наблюдаемым в спектре индивидуального МА (спектр 1). Эта форма адсорбции слабо связана с поверхностью и может быть удалена с поверхности десорбцией при 373 К. Десорбция при 293 К (спектр 4) существенно снижает ее концентрацию. С учетом термостабильности и спектральных проявлений эта форма адсорбции, наиболее вероятно, является МА, водородносвязанным с поверхностью, возможно, с протонными кислотными центрами поверхности V_2O_5/Al_2O_3 , которые, как было показано в [7], присутствуют на поверхности такой системы.

Другая форма адсорбции МА характеризуется наличием очень интенсивных п. п. ~ 1450 и 1580 см^{-1} (рис. 1, спектры 3 - 8), интенсивность которых растет при повышении температуры взаимодействия с МА одновременно с закономерным уменьшением вплоть до полного исчезновения при 573 К п. п. 1790 и 1870 см^{-1} (спектр 7), характеризующих первую форму адсорбции. В соответствии с данными работ по ИК-спектроскопическому изучению адсорбции альдегидов и углеводородов на поверхности оксидных катализаторов [8, 9] интенсивные п. п. 1450 и 1580 см^{-1} принадлежат колебаниям $\nu_s, \nu_{as} COO^-$ -группы. Очевидно, на поверхности катализатора уже при комнатной

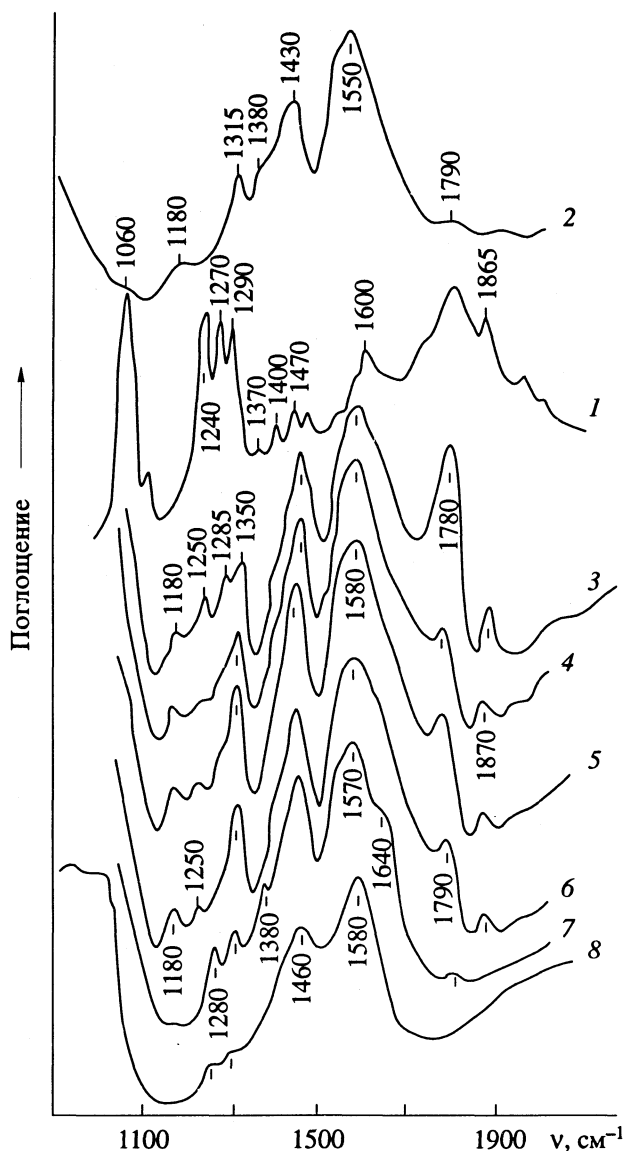
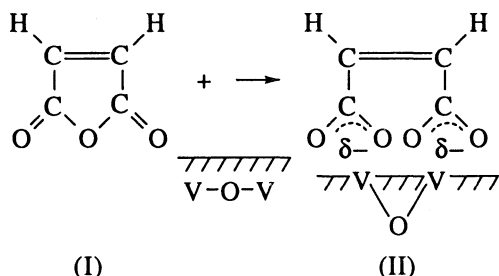


Рис. 1. ИК-спектры малеинового ангидрида (1) и после его адсорбции при 293 К на поверхности CuO (2) и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3); (4) – десорбция при 293 К, последующий прогрев при 373 (5), 473 (6), 573 (7) и 653 К (8).

температуре протекает взаимодействие МА с поверхностью V_2O_5 по схеме:



Именно соединение типа II и характеризует спектр 5 (рис. 1). Как видно, наблюдается набор п. п. ~1280, 1330, 1380, 1450, 1570 (широкая) см^{-1} . Широкая асимметричная п. п. ~1570 - 1580 см^{-1} не

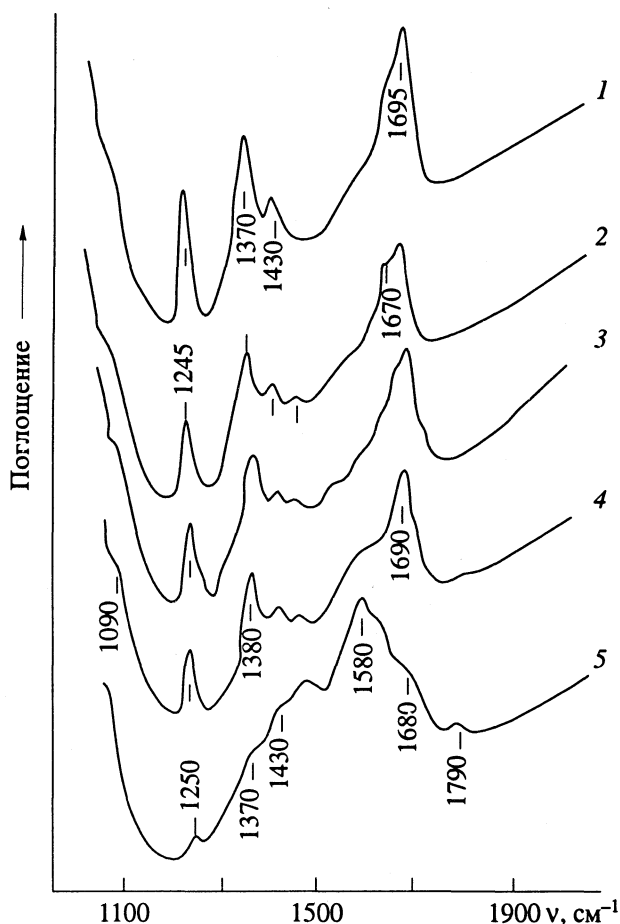
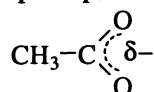


Рис. 2. ИК-спектры дихлормалеинового ангидрида, адсорбированного при 293 К на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1); 2, 3, 4 и 5 – последующая десорбция при 293, 343, 393 и 593 К соответственно.

позволяет выделить п. п., ответственную за колебания $\nu \text{C}=\text{C}$ (1600 см^{-1} для индивидуального МА). Однако очевидная асимметрия этой п. п. со стороны высоких частот однозначно указывает на ее присутствие. Выявление п. п. ~1640 см^{-1} в спектре 7 связано, по-видимому, с протеканием реакции окисления МА кислородом поверхности катализатора с образованием H_2O . Деформационные колебания (δ) четко проявляются лишь при достаточно высоких температурах взаимодействия (~573 К). При более низких температурах взаимодействия эта п. п. в спектрах практически не обнаруживается, очевидно, вследствие меньшей концентрации H_2O при образовании поверхностных малеатов (структуры типа II). Наблюдающийся спектр поверхностных малеатов очень близок к спектру аналогичных структур, обнаруженных в [10]. Приведенные данные показывают, что с повышением температуры взаимодействия наблюдается превращение поверхностных соединений типа I в малеаты, что сопровождается уменьшением концентрации соединений типа I и увеличением концентрации соединений типа II и

позволяет разделить п. п., характеризующие соединения I и II в спектрах.

Следует отметить, что прогрев соединения II приводит, очевидно, к его деструктивному разложению (видно, что спектр существенно упрощается), и в спектре это новое соединение характеризуется лишь наличием интенсивных п. п. 1460 и 1580 см^{-1} , соответствующих ν_s и ν_{as} COO^- -групп в структурах, очевидно, более простых, чем II, возможно, не содержащих $\text{C}=\text{C}$ -связи, или даже еще более простых, например,



В случае адсорбции МА на CuO уже при 293 К образуются только поверхностные малеаты (рис. 1, спектр 2), т.е. все молекулы МА на поверхности CuO окисляются. Следует отметить, что спектральные характеристики COO^- -групп малеатов, образующихся с участием катионов ванадия и меди, несколько отличаются.

Основные закономерности, наблюдаемые в спектрах дихлормалеинового ангидрида (ДХМА) после его взаимодействия при различных температурах с поверхностью ванадийсодержащего катализатора, аналогичны полученным и описанным выше для случая малеинового ангидрида (рис. 2). Действительно, в случае низких температур взаимодействия наблюдаемый спектр адсорбированного ДХМА близок к спектру исходного ДХМА, что указывает на преимущественно молекулярный характер адсорбции ДХМА. Такая форма адсорбции находится в равновесии с хемосорбированным ДХМА, содержащим COO^- -группы, о чем свидетельствуют присутствие п. п. 1430 и 1580 см^{-1} (рис. 2, спектры 1 - 3). С повышением температуры доля последней формы растет, а первой – падает (спектры 4, 5). Еще одной осо-

бенностью адсорбции ДХМА является то, что по сравнению со спектрами адсорбированного МА в спектрах адсорбированного ДХМА наблюдается п. п. $\sim 1090 \text{ см}^{-1}$, которая, с учетом интерпретации спектров хлорпроизводных [11], на наш взгляд, может характеризовать колебания связи $\text{C}-\text{Cl}$, и ее наличие в спектрах адсорбированного ДХМА указывает на сохранение в нем такой связи.

Выражаю благодарность И.В. Давиденко и И.А. Шепотько за помощь в получении экспериментальных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голодец Г.И. // Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наук. думка, 1977. 359 с.
2. Белокопытов Ю.В., Пятницкий Ю.И., Глушук Н.В., Астрелин И.М. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 11. С. 1145.
3. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. Новосибирск: Наука, 1988. 304 с.
4. Максимов Н.Г., Чигрина В.А., Боресков Г.К., Юрьева Т.М. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 2. С. 446.
5. Давыдов А.А. // Жур. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1803.
6. Давыдов А.А. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 3. С. 652.
7. Давыдов А.А., Буднева А.А. // Теор. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 2. С. 240.
8. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 256 с.
9. Давыдов А.А., Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 5. С. 1175.
10. Ramstetter A., Baerns A. // J. Catal. 1988. V. 109. P. 303.
11. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.

УДК 669.13.132.4

О ВЛИЯНИИ КРЕМНИЯ И СЕРЫ НА АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА
В ЦЕМЕНТИТЕ Fe_3C

© 1993 г. А. А. Жуков, Г. Ю. Шульте, А. Б. Янченко

Винницкий политехнический институт

Поступила в редакцию 20.07.92 г.

Метод Хиллерта, позволяющий рассчитывать активности компонентов двух- и многофазных систем, использован для объяснения парадокса в металловедении чугуна, когда металлоиды Si и S, практически не растворимые в карбиде железа Fe_3C , диаметрально противоположно влияют на его стабильность (склонность к графитизации).

Цементит Fe_3C имеет при повышенных температурах ощутимую область гомогенности, внутри которой он может приобретать нестехиометрический состав [1, 2]. Карбидообразующие элементы типа Mn, Cr, V обладают заметной растворимостью в цементите (марганец может даже полностью замещать железо в нем), причем коэффициент распределения K_i этих элементов ($i = \text{Mn, Cr, V}$) между карбидом M_3C и железистыми фазами ρ (α , γ или расплав Ж) всегда больше единицы. Поэтому коноды “раствор ρ + цементит” имеют положительный наклон (рис. 1а). В этом случае элементы i данного типа, являясь акцепторами валентных электронов из d -подоболочки ионов Fe, усиливают химическую связь металл–углерод как в растворах ρ (твердых или жидких), так и в карбиде M_3C и соответственно снижают активность углерода a_C в них. Если принять одно и то же стандартное состояние углерода для фаз ρ и M_3C (например, графит, который практически не содержит в растворе ни железа, ни других компонентов типа i или j , где j – слабо растворимый или не растворимый в цементите элемент), тогда $a_C^{\text{TP}} \equiv 1.0$ по определению, $a_C^{\rho} = a_C^{\text{M}_3\text{C}}$ и конода $\rho + \text{M}_3\text{C}$ превращается в линию изоактивности (или ее продолжение между точками разрыва функции – нодами).

Величина снижения активности a_C под влиянием легирования сплавов Fe–C компонентом i определяется количественно по уравнению видоизмененной формулы Хиллерта [3, 4]

$$a_C = a_C^0 \exp(-\text{tg}\theta), \quad (1)$$

где a_C^0 – активность вдоль коноды $\rho + \text{Fe}_3\text{C}$ нелегированной бинарной системы Fe–C (в том же изотермическом разрезе диаграммы); θ – угол наклона коноды в ортогональных координатах Скрейнемакерса.

Так как $-\text{tg}\theta$ есть величина отрицательная, $a_C < a_C^0$ и это полностью соответствует тому, что элементы типа i , усиливая химическую связь металл–углерод, снижают величину a_C .

Сложнее обстоит дело с системами, данные для которых обобщены на рис. 1б. Рассмотрим два конкретных случая, когда в качестве элемента j выступают кремний и сера. Оба элемента практически не растворимы в цементите, однако кремний повышает склонность цементита к распаду (графитизации), а сера, наоборот, стабилизирует этот карбид. Анализ указанно различия и посвящена данная работа.

На первый взгляд, трудно понять, как элемент j , практически не растворимый в цементите (в первом случае кремний, во втором – сера), может влиять на поведение этой фазы и на величину активности углерода в ней. Если бы Fe_3C был стопроцентным дальтони́дом (по терминологии Н.С. Курнакова), понять это было бы действительно невозможно. Однако поскольку цементит – фаза переменного состава, единственное объяснение обнаруженного явления может быть основано на том, что элемент j , практически не растворяясь в Fe_3C (а лишь в фазах ρ), тем не менее изменяет содержание углерода в нем, а тем самым и его термодинамическую активность. А так как плотность линий изоактивности углерода внутри области гомогенности цементита очень высока [3, 5], даже незначительные изменения концентрации углерода в Fe_3C вызывают существенные изменения величин a_C [3, 6].

Система Fe–C–Si. Для этой системы $-\text{tg}\theta$ есть величина положительная в уравнении (1), $\exp(-\text{tg}\theta) > 1.0$ и $a_C > a_C^0$. В бинарной системе Fe–C при ледебуритном распаде жидкой эвтектики в равновесных условиях (метастабильное равновесие в “цементитной” системе) $a_C^0 = 1.05$ (рис. 2) [7, 8]. Однако это относится к температуре 1148°C нонвариантной точки нелегированного ледебурита [2]. Вместе с тем кремний понижает

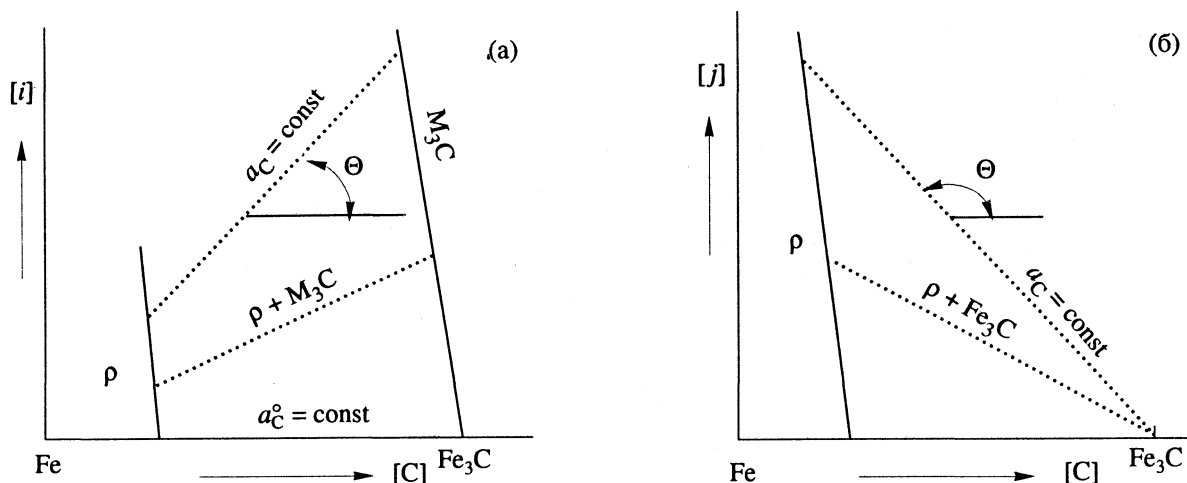


Рис. 1. Коноды в координатах Скрейнемаккера (с равной ценой делений на шкалах) [3] (они же линии изоактивности) “раствор p + цементит” в системах $\text{Fe}-\text{C}-i$ (а) при $K_i > 1.0$ (т.е. $\text{tg}\theta > 0$) и $\text{Fe}-\text{C}-j$ (б) при $K_j \leq 1.0$ (т.е. $\text{tg}\theta < 0$), где i – карбидообразующий элемент, растворимый в цементите; j – элемент, слабо растворимый или практически не растворимый в цементите.

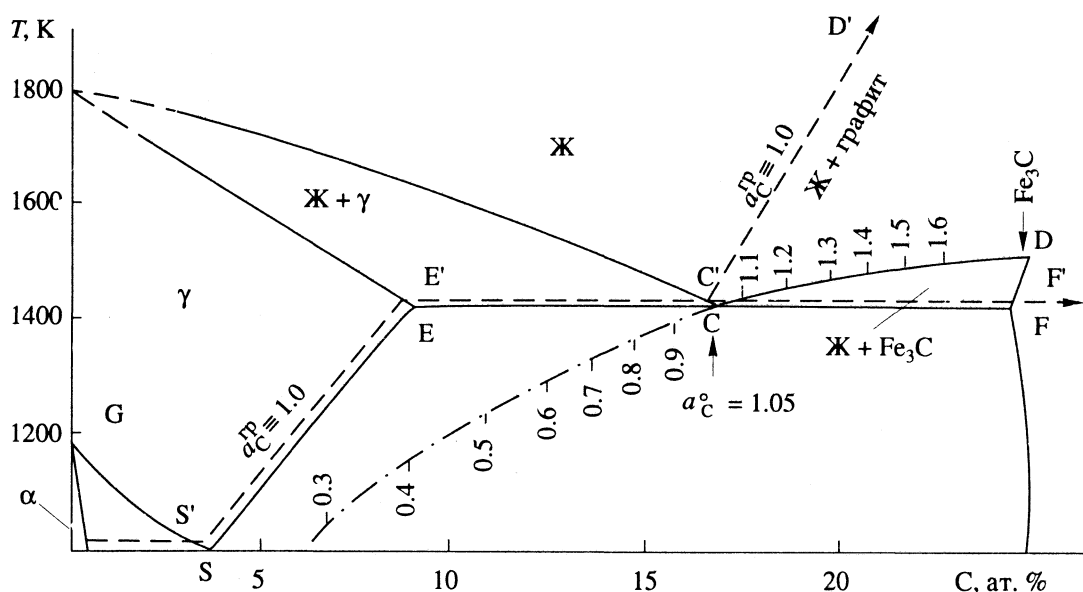


Рис. 2. Экстраполирование по методу ХиллERTA линии ликвидуса “расплав + цементит” в область переохлажденных по отношению к аустениту расплавов и нанесение на нее шкалы a_C^o [3, 7, 8].

температуру ледебуритного превращения (см. рис. 109 в монографии [3])¹. Следовательно, снижается и величина a_C^o . Однако рост $\exp(-\text{tg}\theta)$ по мере легирования системы $\text{Fe}-\text{C}$ кремнием опережает по модулю снижение a_C^o , и произведение $a_C^o \exp(-\text{tg}\theta)$ в целом возрастает. Именно поэтому кремний выступает как элемент-графитизатор [3, 9], являясь донором валентных электронов при легировании им сплавов $\text{Fe}-\text{C}$ (поскольку

p -элемент Si находится ниже p -элемента C в таблице Менделеева) [10].

Система $\text{Fe}-\text{C}-\text{S}$. В данной системе $\text{tg}\theta < 0$ и поэтому $\exp(-\text{tg}\theta) > 1.0$. Следовательно, и в этом случае $a_C > a_C^o$. Однако даже малые добавки серы значительно снижают равновесную температуру ледебуритного эвтектического превращения [11]. Тогда снижение величины a_C^o под влиянием данного фактора опережает по модулю повышение значения $\exp(-\text{tg}\theta)$ и вместо роста их произведения наблюдается его спад. Таким образом, в системе $\text{Fe}-\text{C}-\text{S}$ величина a_C в точке ледебуритного превращения снижается по мере легирования эвтектики серой. Когда это снижение начинает

¹ Хотя в стабильной системе $\text{Fe}-\text{Si}$ -графит кремний повышает равновесную температуру эвтектического распада расплава на аустенит и графит (см. рис. 109 в монографии [3]).

превышать 0.05, величина a_C в точке ледебуритного перехода оказывается ниже значения $a_C^{\text{гр}} \equiv 1.0$ и ледебурит теряет способность графитизироваться. Это означает, что тальвеги ледебуритного и аустенито-графитного распада жидкой эвтектики пересекаются [12] и появляется перитектический перелом кривой ликвидуса на псевдобинарной диаграмме эвтектик, полученной эвтектической полиэдрацией [3, 13] диаграммы состояния Fe–C–S:



Установленный факт полностью соответствует тому, что p -элемент S находится правее p -элемента C в таблице Менделеева и поэтому выступает как акцептор валентных электронов, а следовательно, как “антиграфитизатор” (по терминологии профессора А.Ф. Ланды) [10].

В заключение следует отметить, что установленный факт повышения величины a_C в цементите при добавлении в него кремния (а следовательно, и увеличения содержания углерода в цементите) полностью соответствует результатам, полученным в экспериментальной работе [14]. Противоположное влияние серы (снижение величины a_C и уменьшение содержания углерода в цементите) пока экспериментально не подтверждено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жуков А.А., Шалашов В.А., Томас В.К. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1970. № 1. С. 18.
2. Жуков А.А. // Там же. 1988. № 4. С. 2.
3. Жуков А.А. Геометрическая термодинамика сплавов железа. 2-е изд. М.: Металлургия, 1979. 232 с.
4. Жуков А.А., Абдуллаев Э.В., Архипова Т.Ф. // Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 2. С. 200.
5. Жуков А.А. // Там же. 1976. № 4. С. 172.
6. Жуков А.А., Снежной Р.Л. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 8. С. 2122.
7. Hillert M. Recent Research on Cast Iron. Detroit (USA): Gordon and Breach, 1968. P. 101 - 114.
8. Hillert M., Subba Rao V.V. Solidification of Metals. L.: Iron and Steel Institute, 1968. P. 204 - 212.
9. Жуков А.А. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1984. № 11. С. 52.
10. Жуков А.А. // Там же. 1987. № 1. С. 7.
11. Справочник по чугуному литью / Под ред. Н.Г. Гиршовича. 3-е изд. Л.: Машиностроение, 1978. С. 7 - 18.
12. Жуков А.А., Зволинская В.В. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 2. С. 483.
13. Жуков А.А. // Там же. 1961. Т. 35. № 9. С. 2137.
14. Okamoto T., Kagawa A. // Metal Sci. 1977. № 10. P. 471.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.134.3

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ВИСМУТА В РАСПЛАВАХ РУБИДИЕВЫХ СОЛЕЙ

© 1993 г. М. В. Дергачева, Е. Г. Шатрова

 Академия наук Республики Казахстан,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алма-Ата

Поступила в редакцию 20.11.92 г.

На основании данных о потенциалах выделения рубидия на расплавленном висмутовом электроде рассчитана парциальная свободная энергия Гиббса рубидия в сплавах с висмутом, равная -109.0 ± 0.01 кДж/моль при 723 К.

В данной работе изучено катодное выделение рубидия из расплавленного электролита на жидком висмуте при 723 К. Исследование выполняли методом снятия поляризационных кривых в импульсном гальваностатическом режиме [1]. Ток задавали при помощи потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8, потенциал измеряли с помощью вольтметра Ф4834. Температуру печи задавали и поддерживали регулятором температуры ТУР-01-Т4 с точностью ± 0.25 К. Время поляризации электрода током заданной плотности и промежутков времени между импульсами тока составляли 20 с. В качестве электролита использовали расплавленную эвтектическую смесь RbCl-ZnSO_4 (33.31 мол. % ZnSO_4). Электролит готовили сплавлением обезвоженных и очищенных солей.

Поляризационные кривые снимали в трех-электродной ячейке. Катод представлял собой стеклянную U-образную трубку с токоотводом, заполненную жидким висмутом с площадью рабочей поверхности 0.0615 см^2 . В качестве электрода сравнения использовали специально приготовленный рубидиевый электрод, представляющий собой запаянную пробирку из рубидиевого стекла, имеющую токоотвод и заполненную жидким рубидием. Вспомогательный электрод – спектрально чистый графит. Исследования вели в атмосфере аргона. Использовали висмут марки В1-00 и рубидий чистотой 99.99%.

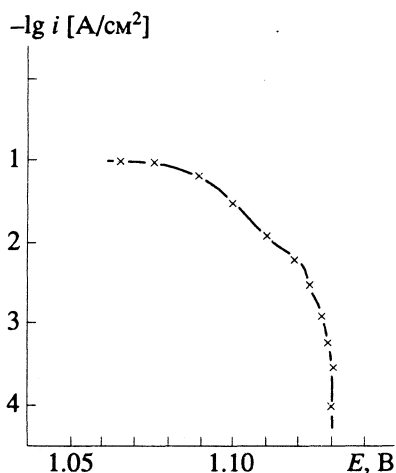
Потенциал электрода сравнения относительно чистого рубидия определяли в специальных опытах. Для этого в исследуемом электролите поляризовали никелевую пластину или молибденовую проволоку. Потенциал выделения рубидия в обоих случаях был одинаков. Сразу после выключения тока измеряли потенциал электрода сравнения относительно чистого рубидия, выделившегося на инертной пластине, который оставался постоянным в течение 20 - 30 с.

В таблице приведены значения потенциалов сплавов Rb-Bi , полученных при поляризации током различной плотности. Поляризационная кривая (рисунок) имеет вертикальный участок с потенциалом 1.130 ± 0.001 В, который соответствует изменению энергии Гиббса $\Delta \bar{G}_{\text{Rb}} = -109.0$ кДж/моль.

Ранее термодинамические свойства сплавов системы рубидий-висмут были исследованы методом измерения давления пара рубидия в интервале температур 298 - 350 К и определены интегральные свойства промежуточных фаз [2]. Таких фаз в системе рубидий-висмут образуется четыре. Две из них RbBi_2 ($T_{\text{пл}} = 872$ К) и Rb_3Bi ($T_{\text{пл}} = 915$ К) плавятся конгруэнтно, две – Rb_2Bi_2 и Rb_5Bi_4 – образуются по перитектическим реакциям [3].

Значения потенциалов жидкого рубидий-висмутового сплава в процессе поляризации

I , мА	ΔE , В	I , мА	ΔE , В
0.006	1.130	0.6	1.112
0.02	1.130	0.65	1.111
0.04	1.130	0.7	1.111
0.06	1.129	0.75	1.111
0.08	1.127	0.8	1.110
0.1	1.124	0.85	1.108
0.15	1.123	0.9	1.106
0.2	1.122	0.95	1.108
0.25	1.122	1.0	1.106
0.3	1.122	2.0	1.101
0.35	1.121	3.0	1.098
0.4	1.119	4.0	1.090
0.45	1.117	5.0	1.081
0.5	1.115	6.0	1.075
0.55	1.114	7.0	1.065



Катодная поляризационная кривая на висмуте в расплаве RbCl-ZnSO_4 при 723 К (i – плотность тока).

Термодинамические свойства расплавов системы рубидий–висмут изучены методом ЭДС [4] при температурах 600 - 883 К. Согласно этим данным, при содержании в расплаве 0.01 мол. доли рубидия потенциал его составляет 1.101 В и соответ-

ствует изменению свободной энергии Гиббса $\Delta \bar{G}_{\text{Rb}} = -106.2$ кДж/моль при 873 К.

Таким образом, полученный нами результат согласуется с данными работы [4] и соответствует парциальной величине энергии Гиббса для рубидия в расплаве. Твердая фаза соединения RbBi_2 в изученных нами пределах плотностей тока не образуется и вертикальный участок поляризационной кривой соответствует образованию жидкого сплава $\text{Rb} + \text{Bi}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клебанов Е.Б., Тварадзе О.О., Морачевский А.Г. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1985. № 5. С. 106.
2. Воронин Г.Ф., Герасимов Я.И., Мухамеджанова Н.М. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 12. С. 2941.
3. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. М.: Металлургия, 1986. 248 с.
4. Petric A., Pelton A.D., Saboungi M.-L. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 11. P. 2754.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ к тому 67 за 1993 г.

- Абакаров А.Н. 1439, 1444, 1449
Абакумов Г.А. 585
Абашкин В.А. 966
Аббакумова Н.В. 180
Абдулагатов И.М. 13
Абросимов Б.Г. 966
Абуляисова Л.К. 700, 1083
Агзамходжаев А.А. 2132
Агрес Э.М. 1284, 1552
Айт А.О. 2246
Айткеева Ч.А. 431
Акопян М.Е. 1189
Аксененков В.В. 166
Алдабергенов М.К. 425
Алеев Д.Р. 1499
Александрийский В.В. 1623
Александров В.В. 1945
Алексеев В.Н. 99, 498
Алиев Д.Ф. 2023
Алиханян А.С. 1149
Алишоев В.Р. 2033
Алфимов М.В. 1460
Алчагиоров Б.Б. 1892
Альжанова Х.А. 1729
Альпер Г.А. 703, 1714
Амелин А.Н. 2294
Аминов К.П. 1499
Ананьева Г.А. 1597
Андреев В.П. 1267
Андреев Н.Н. 1912, 1979, 2258
Анисимов А.В. 1499
Антина Е.В. 465
Антипенко Э.Е. 947
Аншиц А.Г. 2087
Аранович Г.Л. 2323
Арбузников А.В. 1173
Арипов Э.А. 2132, 2134, 2436
Архестов Р.Х. 1892
Арюткина Н.Л. 113
Асриев С.Д. 800
Атоян В.А. 2288
Атякшева Л.Ф. 1496
Афанасьев В.Н. 460
Ахмадеев И.Р. 990
Ашурлы З.И. 1019
- Бабенкова Л.В. 1038
Бабич И.В. 2455
Бабкин О.Э. 2052, 2056
Багатурьянц А.А. 80, 700
Багдасарян С.С. 874
Багреев А.А. 1238, 2328, 2333
Бадави М. 490, 504
- Баев А.К. 1607, 1983, 2399
Базаев А.Р. 13
Базарон У.Б. 1752
Базирувиха Ж.Д. 1645
Балабаева Р.Ф. 1539
Балакаева Г.Т. 425
Балакин В.М. 2294
Балакин С.М. 990, 1784
Балог И.С. 1305
Баранников В.П. 1718
Баранов А.Н. 1794
Баранова Г.И. 339
Бардина И.А. 2005
Басов Н.Л. 2185, 2413
Батова Е.Е. 155
Батраков В.В. 1338, 1573
Батраченко Л.А. 1531
Баулин В.Е. 2309
Бахшиев Н.Г. 264, 270
Баширов М.М. 1348
Башкинова Т.Б. 854
Бегер В.Н. 396, 400
Безуглый В.Д. 1161
Бекман И.Н. 582
Бекова Н.С. 1711
Белашенко Д.К. 5, 1104, 1330, 2359, 2366
Белик А.В. 327
Беликова Т.В. 2258
Белихмаер Я.А. 535, 1987
Белоусова В.Н. 1987
Бельков В.М. 171
Бельнов В.К. 582, 2232
Бельский В.К. 2464
Беляков А.В. 53, 979
Белякова Л.Д. 2033, 2047
Бенько Е.М. 518, 595
Березин Б.Д. 1798, 1877
Березин М.Б. 1993
Березин О.Ю. 947
Березкин В.Г. 841, 2033, 2059
Березовский Г.А. 2153
Блащук Ю.Н. 2149
Блохина С.В. 151
Бобрицкая Л.С. 2433
Богатырев И.О. 70, 75
Богатырев В.Л. 1299
Богатырева Г.П. 2078
Богомаз В.И. 1242, 2010
Богорадовский Е.Т. 53, 979
Болатбекова А.С. 1729
Болгар А.С. 915
Болталиня О.В. 1593
- Бондарева С.В. 2309
Бондаренко В.В. 2403, 2406
Боос Г.А. 971
Борисовер М.Д. 971, 1289
Боровик Б.М. 347
Бортышевский В.А. 761
Боярский Л.А. 2153
Братош С. 30
Брей В.В. 714
Бреус В.А. 2345
Бровцына Н.Б. 378
Бродская Е.Н. 2275
Брук О.Л. 2264
Брун-Цеховой А.Р. 889
Бударин Л.И. 2160, 2164
Буланова А.В. 854
Булгакова Р.А. 1156, 1480
Бурдуковская Г.Г. 645, 905, 908
Бурейко С.Ф. 315, 319
Бурмистров В.А. 1623
Бурсулая Б.Д. 2339, 2459
Бурханов Г.С. 2153
Бутвилас В. 2469
Бутман М.Ф. 645
Бух Н.Н. 1565
Буцко З.Л. 1305
Бучаченко А.А. 200
Быков М.А. 1593
Быкова В.В. 1597
Быковская Л.А. 1201, 1234
- Вайнштейн Ю.А. 92
Валеев А.Х. 1380
Валуев В.В. 1483, 2242
Ванаг В.К. 2246
Варазашвили В.С. 1721
Варивончик Н.Э. 1042, 2014
Варущенко Р.М. 431, 897, 901
Василев В.А. 1387, 1391, 1394
Василевская Е.И. 1665
Василисков Ю.Г. 1597
Васильев В.В. 2410
Васильев В.П. 1377, 1966
Васильев И.В. 1880
Васильев М.В. 1779
Васильева И.А. 1539, 1976
Васильева О.Я. 1153
Васюткин Н.Ф. 524, 2122
Ватти Ф.П. 1600
Вашурина И.Ю. 752
Ваццилло А.Е. 787
Вдовина Г.П. 1299
Вейцман Э.В. 539, 1716

- Великанова Л.Н. 621
 Венегас К.Х. 1034
 Верещагина Т.А. 2087
 Вигдергауз М.С. 815, 833, 837, 839, 843, 853
 Виеру И.Ю. 1460, 2485, 2492
 Викторова О.Н. 180
 Виноградова О.И. 918
 Вировец Ю.А. 65
 Витюк Н.В. 1164, 2019
 Вишневская Г.П. 1052
 Вишнецкая М.В. 933, 1422, 1737, 1740, 1932, 1935
 Вишняков А.В. 1600
 Власов О.Н. 189
 Власов Ю.В. 621
 Власова Н.Н. 1242, 2010
 Вовна В.И. 987, 1929
 Воевода Н.Я. 1338, 1573
 Возиян Л.Б. 2160, 2164
 Войт А.В. 1654
 Волков А.В. 1452
 Волков В.И. 773, 1014, 1069, 1483, 1818, 1941, 2242
 Волкова Л.В. 2190
 Волович П.М. 87
 Волосенцева Л.И. 2267
 Ворсбьев А.В. 1483, 2242
 Воробьев А.Х. 2253
 Воронин Г.Ф. 1351, 1355, 2393
 Воронин Е.Ф. 2082
 Воронцов-Вельяминов П.Н. 254
 Воронцова И.К. 1805
 Воскресенский Н.М. 2232
 Вотяков Е.В. 136, 141, 391, 1674, 2126
 Вохмин В.Г. 48
 Второв В.Г. 861
 Вьюгин А.И. 463, 1993

 Гавлина О.Т. 1848
 Гаврилова Т.Б. 1436
 Гавричев К.С. 609, 1731
 Гагина И.А. 123
 Гайдук В.И. 1615
 Галас О.В. 25
 Галицкая Н.Б. 1056
 Галич П.Н. 761
 Галкин В.М. 1431
 Гальцев В.Е. 1562
 Галяметдинов Ю.Г. 151
 Гарсеванишвили Э.П. 1469
 Гастилевич Е.А. 1413
 Гафуров М.М. 1439, 1444, 1449
 Гвердцители И.Г. 1469
 Гейдерих В.А. 1153

 Герасименко В.А. 2038
 Герман Э.Д. 1293
 Гибадуллина Х.В. 971
 Гийо Б. 30
 Гиссани И. 30
 Гладиков Д.Г. 2388
 Гладких О.П. 1418, 2464
 Гладышев П.П. 722
 Глазов В.М. 1583, 1969, 2348
 Глебовский Д.Н. 339
 Годовский Д.Ю. 1452
 Годунов И.А. 99, 351, 490, 498, 504, 994, 1822, 1826
 Головкин Б.Г. 421
 Головкова Л.П. 2010
 Голосман Е.З. 1076
 Голуб А.А. 734, 738
 Голубев Б.Г. 966
 Голушина Л.Н. 609, 1731
 Гоменюк А.А. 2455
 Горбачевский А.Я. 75, 576
 Горбунова А.И. 1809
 Горбунов А.Н. 1589, 2375
 Горбунов В.Е. 609, 1731
 Гордымова Т.А. 2025
 Горленко Л.Е. 1843
 Горохова Л.Н. 1019
 Горшков В.И. 1848
 Горюшкин В.Ф. 633, 1361, 1947
 Горячева Н.А. 532, 619
 Гостев Б.В. 1255
 Гохман Н.Ш. 1884
 Грабовская Т.А. 2070
 Градил И. 1480
 Гранкин В.П. 1669
 Гранкина Н.Д. 1669
 Грановский А.А. 1635
 Греченко А.Н. 18
 Гринберг О.Я. 2220
 Грищенко С.И. 221
 Громов В.В. 1511
 Громова Т.И. 1554
 Грязнов В.М. 2185, 2413
 Гудков Н.Д. 635
 Гульбинас В. 2469
 Гулямова Д.Б. 2134, 2436
 Гумен Н.М. 1296
 Гумеров Ф.М. 990
 Гундилович Г.Г. 1528
 Гурвич Л.В. 2030
 Гуриков Ю.В. 1383
 Гурин В.С. 2442
 Гуров К.П. 652, 658
 Гусев В.Ю. 2136
 Гусейнов Г.М. 1101
 Гуцев Г.Л. 58, 478, 681, 686, 1004

 Давиденко Н.К. 1242, 2010
 Давыдов А.А. 127, 535, 717, 1110, 1210, 1900, 1987, 2025, 2447, 2477
 Давыдов В.Я. 2428
 Давыдова О.В. 1692, 1697
 Дадали А.А. 166
 Данилов Н.Н. 1723, 1918
 Дашевская Е.Е. 87
 Дашков С. 1976
 Дегтярев С.А. 1351, 1355, 2393
 Демидюк В.И. 1076
 Денисов Д.А. 630, 2299
 Денисов Е.Т. 2416
 Денисов Н.Н. 1880, 2469
 Дергачева М.В. 2483
 Дерновая Л.И. 1996
 Джумадуллаева С.А. 1083
 Джумакаев К.Х. 700, 1083, 1711
 Дзябченко А.В. 2464
 Дихтиевская Л.В. 542
 Довгопол И.В. 1945
 Долгов Б.Н. 817
 Дорожкин С.В. 576
 Дорофеева О.В. 2030
 Дракин С.И. 606
 Дрибинский А.В. 1439, 1444, 1449
 Дружинин С.И. 2459
 Дружинина А.И. 431, 897, 901
 Дуров В.А. 290, 2339
 Дьяков Ю.А. 2122
 Дьяченко О.А. 240
 Дюнин А.Г. 1561
 Дягилева Л.М. 1194

 Евлампиева Н.П. 1907
 Евсеев А.М. 508
 Егоров В.В. 1869
 Егорова Г.Д. 2238
 Ежов Ю.С. 1000
 Езубченко А.Н. 2157
 Елисеева Т.В. 1544
 Ельников Л.Ф. 2423
 Елюхин В.А. 2297
 Емельянов В.И. 800
 Емельянова Г.И. 1843
 Емин Ху 1889
 Еременко А.М. 1201, 1234, 1413
 Ермилов А.Ю. 117
 Ермилова М.М. 2185, 2413
 Ерохин Л.И. 652, 658
 Ершов Б.М. 1305
 Есенгулов Ж.Н. 2092
 Ефремов А.А. 1110

 Жакибаев Б.К. 2475
 Жаманаев Е.К. 944

Жилинский Б.И. 196
Жилов В.М. 2309
Жилякова Т.А. 1396
Жмудь Б.В. 734, 738
Жорин В.А. 1834
Жоров Б.С. 378
Жуков А.А. 2480
Жуков В.П. 1802
Жукова Л.А. 1246
Жуховицкий Д.И. 1962
Жучкова О.В. 1299

Заболоцкий В.И. 2423
Завгородний В.С. 53, 979
Загайнова Л.И. 343
Загородный А.А. 1214
Зайцев В.В. 1896, 2439
Зайцев В.Н. 728
Зайцева Н.А. 623, 1784
Зайцева Н.В. 1593
Зайцевский А.В. 1642
Залялиева С.В. 2070
Зарицкий А.Р. 591
Зарко В.И. 2082, 2085
Засецкий А.Ю. 1615
Засылкин С.А. 323
Затовская А.А. 410
Затовский А.В. 365
Захаров А.Г. 1839
Зацепина Г.Н. 261
Зверев М.П. 1843
Зеленев Ю.В. 1127, 1131, 1134
Земский В.И. 396, 400
Зенкевич И.Г. 1474
Зефиоров Н.С. 1145
Зибарев П.В. 2100, 2104
Зильберман П.Ф. 1504
Зими́на И.Ф. 131
Зими́на Н.Х. 1759
Зиновьев Л.А. 438
Злоказов В.Б. 1577
Знаменский В.С. 1504
Знаменский Ю.П. 1924
Золотарев П.П. 187, 1563
Золочевская Т.А. 1296
Зоркий П.М. 87, 217, 1418, 2464
Зрянина Н.В. 1654
Зубков В.А. 1626
Зубов В.И. 1645
Зубынин А.В. 1718
Зухер Ф. 2160

Ибрагим Б. 1966
Иванкова Н.В. 2104
Иванов А.Н. 166

Иванов С.А. 2464
Иванова Е.Н. 752
Иванюк А.А. 1743
Ивасенко В.Л. 535
Ивахнюк Г.К. 2052, 2056
Изосимова С.В. 2345
Иконников И.А. 2168
Ильин А.Г. 343
Илюхин А.И. 2157
Имамалиев А.Р. 2023
Ионов С.П. 1149
Ионова Г.В. 48, 1147, 1489, 1548
Исаев А.Н. 514, 1168
Исаева В.А. 2202
Исак В.Г. 2160, 2164
Йоос П. 452, 456

Кабулов Б.Д. 2070
Казакевич М.Л. 2160, 2164
Казаков А.М. 2153
Казаров А.Э. 1161
Казымов М.М. 1541
Каинкова Т.В. 1069
Каледенкова Н.В. 1896, 2439
Калинин Э.А. 582
Калинина Н.В. 1791
Калиничев А.И. 1056
Калинкина Е.В. 1251
Калинников Ю.А. 752
Калия О.Л. 1492
Калмановский В.И. 861
Калонтарова Е.Я. 2433
Камалова Д.И. 2388
Каменев А.С. 1218, 1225
Камнев А.А. 1851
Каратаева О.В. 435
Караченцев В.Г. 1079
Каргман В.Б. 1052
Каргов С.И. 1692, 1697
Карпасс М.М. 2210
Карпов О.Н. 191
Картавченко А.В. 678
Касенов Б.К. 2475
Касенова Ш.Б. 2475
Каспаров К.Н. 2442
Касторина Е.В. 1123
Катальников С.Г. 1136, 1140
Кац Б.М. 1199, 1854
Кашковский В.И. 761
Ке Ву 1889
Кевдина И.Б. 70, 75
Кереселидзе Дж.А. 1530
Керн А.П. 1945
Кертман Г.М. 2001
Кертман С.В. 2001
Киреев Л.С. 1369

Кириленко В.В. 1149
Кириш Ю.Э. 1069, 2312
Киселев В.В. 441
Киселев В.Ф. 1857
Киселева А.А. 1177, 1489
Киселева Т.В. 2412
Китова Е.Н. 70, 75
Клещевникова В.Н. 1649
Климушева Г.В. 343
Клюев С.А. 1926
Книпович О.М. 518
Кобелев Л.Я. 1577
Ковалева Н.В. 2005
Коваль Л.М. 1726
Ковтун Ю.В. 609
Ковшик А.П. 602
Кожушков С.И. 1145
Козлов А.Г. 1276, 1280, 1692, 1697, 2287
Козлов Г.А. 1276, 1280, 2287
Козуб Г.М. 2082, 2085
Койфман О.И. 1623
Кокорева О.В. 1145
Кокунова Е.Ю. 1680
Колбанев И.В. 1508
Колесников Л.В. 1079
Колесни́цкая А.Ю. 113, 361
Колесов В.П. 1145
Колешко Л.В. 1869
Колкер А.М. 2354
Колосова Е.А. 833
Кольчинский А.Г. 869, 2452
Кольчугина Н.Б. 2153
Коновалихин С.В. 240
Кононенко Е.В. 1813
Конюхова С.В. 1474
Конюшкина Н.И. 1019
Коняев Д.С. 728
Коняева В.С. 1302
Копылова В.Д. 1052
Корешков Б.Д. 245
Костенко О.Н. 2423
Костерин Е.А. 692
Котова Д.А. 1544
Кочкиков И.В. 361
Кравченко Т.А. 678, 2027
Краков В.Э. 2433
Красин В.П. 1205, 2149
Краснов К.С. 645
Красюков Ю.Н. 371
Краузе И.М. 837, 839
Креславский В.Д. 1059
Крестов А.Г. 151
Крестов Ал.Г. 2354
Крестов Г.А. 460, 463, 615, 966, 1123, 1718, 1993

Крылова И.В. 1857
Крюков О.В. 951, 1181
Крючкова О.В. 1056
Куанышев А.Ш. 1038
Кудашева Т.В. 1573
Кудин Л.С. 645, 905, 908
Кужель Л.М. 1156
Кузнецов А.И. 1246
Кузнецов Б.В. 1464
Кузнецов В.А. 782
Кузнецов В.С. 1597
Кузнецов Ю.И. 1912, 1979, 2258
Кузнецова Е.М. 1765
Кузнецова И.Н. 591, 1701, 1884
Кузнецова Л.А. 2271
Кузнецова Н.А. 1492
Кузнецова Т.В. 254
Кузнецова Т.С. 504, 1145
Кузьмин В.Е. 1164
Кулешова Т.Ю. 1439, 1449
Куликов С.Г. 1201, 1234
Куликов М.В. 2354
Куликова Е.Ю. 1714
Кунцевич Н.И. 1665, 2442
Купцевич Ю.Е. 528, 532, 619
Курамшина Г.М. 105, 113, 361, 707
Курашвили Л.М. 1038
Курбатова С.В. 833
Курдюмов С.С. 889
Курина Л.Н. 435
Курицын Л.В. 1791
Кутаров В.В. 1199, 1854
Куценок И.Б. 1153
Кушнарев С.В. 1406
Кушнарева Т.В. 1406
Кыштымова Т.Н. 1127, 1131, 1134

Лаврова Ю.В. 1884
Лазарев Г.Г. 176, 1834
Лакеев С.Г. 1014
Ланге П.К. 815
Ланин С.Н. 146, 1658, 1680
Лаптев Д.М. 2410
Ларин А.В. 810, 983
Ларионов О.Г. 2033
Ластенко И.П. 166
Лебедев Ю.А. 925
Лебедев Ю.Я. 765, 1915
Лебедев Я.С. 176, 1093, 1834, 2220
Лебедева О.Е. 2092
Леванда О.Г. 65
Левандовский В.Г. 714
Левин М.Г. 2062
Левин П.П. 155
Левицкий С.Г. 2160, 2164

Левкин А.В. 2309
Леденков С.Ф. 2202
Лежава С.А. 633
Лейкин Ю.А. 2001
Леонидов В.Я. 1361, 1947
Леонидов Н.Б. 2464
Лесин В.И. 1561
Лещев С.М. 962, 2383
Лин Г.И. 889
Липковская Н.А. 869, 2452
Липсон А.Г. 545, 782
Лисецкий Л.Н. 1081, 1531
Лисин Е.Е. 1267
Лисина Т.А. 623
Лисы В. 365
Лобанов В.С. 975
Лобаскин В.А. 311
Лобач А.С. 1880
Логинов А.Ю. 1991, 2168, 2175
Логинова Л.П. 1649
Локотош Т.В. 210
Лопаткин А.А. 1557, 1950, 2315
Лоханов В.В. 151
Луговской А.А. 405
Лужкова Е.Н. 555, 558, 2111
Лукьянова В.А. 1145
Лунин В.В. 18, 441, 444, 518, 595
Лунина Е.В. 485, 561, 2092
Луцык А.И. 1528
Лыгин В.И. 561, 1246
Лысенко А.А. 2333
Лысенко Ю.А. 787
Любарцев А.П. 254
Любимов С.Л. 25, 1794
Люцарев В.С. 975
Лявинец А.С. 1364
Лялюлина Э.М. 146
Ляпунова М.А. 1508
Лях В.В. 1531
Ляхов Б.Ф. 545
Лященко А.К. 281, 1615

Магомедов М.Н. 661, 665, 669, 2280
Май И.И. 1711
Макаревич Н.А. 542
Макаров Г.В. 1338, 1573
Макарова Л.Т. 585
Макетов А.К. 717
Макиевский А.В. 452, 456
Максимов Б.Н. 1474
Малеев В.Я. 1396
Малкина И.М. 2312
Малкова А.С. 1729
Маломуж Н.П. 248
Мамаев В.М. 1938

Мамбетерзина Г.К. 1583, 2348
Мамедов А.Ш. 2059
Мамлеев В.Ш. 722
Мамлеева Н.А. 518
Мамонтов И.В. 1645
Мандругин А.А. 2428
Манза И.А. 761
Маркичев И.В. 38
Маргынов Г.А. 918
Марциновский А.А. 254
Масунов А.Э. 221, 1418, 2464
Матвеева М.В. 1214
Матвиенко В.А. 1536
Матковская Т.А. 2339
Матысина З.А. 1118
Махметов Е.Х. 1711
Мацкевич Н.И. 1342
Машаров С.И. 1541
Медведева Л.В. 1073
Медведева Н.И. 1802
Мелешевич К.А. 915
Мелихов И.В. 70, 75, 576
Мельников Б.Н. 752
Мельникова Н.В. 1577
Мельситова И.В. 962, 2383
Мерзляков А.В. 2157
Мерный С.А. 728, 2224, 2229
Мефед Н.М. 551
Мехрабов А.А. 1541
Мехтиева Г.Р. 673
Микельсаар Р.Н. 692
Миняев Р.М. 2205
Мирианашили Т.Б. 1721
Миронова Н.В. 2267
Митрофанова А.Н. 518, 595
Митрохина Э.Г. 1907
Михайлов И.Ю. 327
Михайлова К.В. 1413
Михаленко И.И. 551, 1156
Михеев С.В. 1776
Михейкин И.Д. 1805
Мишустин А.И. 1345, 1708, 2307
Моев А.В. 1600
Мокров А.П. 652, 658
Молочников Л.С. 466, 990, 1063
Монаенкова А.С. 633, 1593
Моравский А.П. 1880
Москвина М.А. 1452
Музыка И.С. 561, 1246
Музыка А.Ю. 38
Муминов С.З. 2134, 2436
Муратов В.Б. 915
Мухамедгалиева У.А. 2292
Мухтаров Э.И. 371
Мучник В.Л. 827

Мчедлов-Петросян Н.О. 1649
Мышкин А.Е. 1302
Мясников И.А. 1517, 1523

Набивач В.М. 821, 2038
Наджафова М.Г. 2023
Надточенко В.А. 1880, 2469
Назарова В.И. 2041
Назиев Я.М. 673, 1348
Найдина И.Н. 1038
Наполов Д.В. 92
Натканец И. 38
Небольсина Ю.Г. 339
Неклюдов С.А. 2345
Некрасов В.В. 2190
Ненайденко С.А. 2033
Нестерова Я.М. 217
Нечитайлов П.Б. 38
Ниженко В.И. 1291
Никитин В.С. 53, 979
Никитин Ю.П. 623, 1784
Никитин Ю.С. 146, 1436, 1658, 1680, 2005, 2098
Никитина И.Ю. 623, 1534, 1784
Никитина Г.Н. 2433
Никифорова Г.Е. 1731
Николаев А.Л. 70
Николаева Л.С. 508
Николов О.Г. 1396
Никоненко В.В. 2423
Нистель И.Г. 1431
Новиков А.И. 2339
Новиков А.Н. 1387, 1391, 1394
Новиков В.Ф. 848
Новоженец А.А. 742
Новскова Т.А. 1615
Нургожаев К.Х. 944
Нурмухаметов Р.Н. 1271

Овчинникова Г.П. 1565
Одинцов Б.М. 1499
Оккель Л.Г. 2095
Октябрьский В.П. 315
Олейник Т.В. 1701
Олива Ч. 1600
Оловянишникова Г.Д. 1059
Ольхович М.В. 151
Омаркулов Т.О. 944
Онищук В.И. 2383
Онучак Л.А. 843
Орлов В.В. 1938
Орлов Ю.Д. 925
Осин С.Б. 707
Осман-заде Ш.Д. 1028, 1031
Островский В.Е. 1255
Остроушко А.А. 2267

Остроушко И.П. 2267
Ощепков Д.И. 2410

Павлов-Веревкин В.Б. 1635
Павлова Л.М. 1583, 2348
Падюкова Г.Л. 1038
Пазюк Е.А. 2271
Паникарская В.Д. 1081
Панкина Г.В. 18, 441
Панкратов Ю.Д. 1110
Папулов Ю.Г. 203
Парбузина Л.Р. 1848
Пармон В.Н. 2321
Парфенюк Е.В. 615
Пастушенко О.Н. 2073
Патриляк К.И. 761
Пауков И.Е. 2153
Паукштис Е.А. 1726
Пахлов Е.М. 2082
Пашинкин А.С. 1729
Пентин Ю.А. 105, 113, 361, 707
Пепинов Р.И. 1101
Первухин О.К. 1114
Переведенцева Е.В. 591
Перелыгин В.М. 2294
Перелыгин И.С. 2210
Перфильев Ю.Д. 70, 75
Першин В.К. 311, 1406
Першин Вл.К. 328
Петров А.В. 1857
Петров А.Н. 703, 1460, 1714
Петров С.В. 196
Петросян В.П. 1308
Печенюк С.И. 1251
Пешков В.В. 1369
Пименов Д.А. 2267
Пименова С.М. 1145
Пиотровская Е.М. 2275
Писулина Л.П. 615
Пихлая К. 315
Платонов И.А. 857
Платонова Н.П. 1480
Плахотник В.Н. 609
Плахтинский В.В. 697
Плахутин Б.Н. 1173
Плюто Ю.В. 2455
Погребной А.М. 905, 908
Поленов Е.А. 65, 612
Полторах О.М. 1496
Полухина Л.М. 795
Полушин С.Г. 602
Поляков В.И. 585
Поляков В.Б. 470
Поляков М.Н. 203
Полякова М.В. 53, 979

Полянский С.В. 983
Пономарев В.Г. 1431
Пономарева О.А. 1991
Пономаренко И.Ю. 1726
Попов Е.В. 347, 1813
Попова А.А. 1593
Попова О.В. 606
Попова Т.Л. 1342
Попова Т.П. 841
Попович М.П. 1076
Порошков В.П. 1665, 2442
Потапов А.А. 956, 2193
Потемкин В.А. 327
Прокофьев А.И. 1093
Протонина И.С. 2005
Пряхин А.Н. 595
Псарев В.И. 2199
Пупышев В.И. 117
Пучкова Г.А. 897, 901

Рабинович Л.М. 567, 571, 1262
Рагимов Д.А. 602
Радионон Б.К. 466, 990, 1063
Раздьяконова Г.И. 1426
Рамазанова А.Э. 13
Ратнасекера Дж.Л. 2214
Рахимов Р.Р. 1093
Рахлевская М.Н. 1565
Рахманова Т.А. 1464
Рачинский В.В. 639
Регель А.Р. 1969
Резник Г.В. 2333
Резников С.А. 2047
Резницкий Л.А. 2306, 2379
Ремизов А.Б. 2388
Репников Н.Н. 1024
Ризаев Н.У. 2292
Родзивилова И.С. 1565
Родникова М.Н. 275, 323
Розно А.Г. 1317
Розовский А.Я. 889
Романовский Б.В. 933, 1034, 1422, 1740, 1932, 1935, 1991
Рощина Т.М. 2428
Рудаков Е.С. 1528
Рудакова С.В. 1554
Руденко М.Г. 1687, 1873
Рудницкая Т.А. 1436
Рудык Е.М. 1737
Русаков А.И. 697
Рыбальченко Ю.П. 861
Рыжакова Н.В. 1271
Рюмцев Е.И. 602, 1907
Рябенко Е.А. 1246
Рябенко П.В. 444
Рязанов М.А. 1787

- Ряскова Л.П. 2294
- Савинов И.М. 861
Савинов Ю.С. 861
Савинцев П.А. 1504
Садов С.В. 748, 2027
Садовникова Н.А. 1059
Сайко А.В. 410
Сакиев С.Н. 792
Саков Д.М. 545, 782
Сакодынский К.И. 1567
Салдадзе Г.К. 773, 1818, 1941
Салтыков П.А. 1439, 1449
Сальников Ю.И. 971
Сальников Л.В. 2214
Сапунов В.В. 777, 2238
Сармурзина А.Г. 2092
Сафаров М.М. 678
Сафин Р.Ш. 1052
Сафонов А.А. 80
Сафонов М.С. 582, 2232
Сахаров А.А. 435
Свеженцева А.А. 1242, 2010
Свешникова Д.А. 1439, 1444, 1449
Свистунов Г.М. 1189
Селезнев С.А. 692
Селеменев В.Ф. 1214, 1544
Семенов С.Н. 598
Семенова Н.Г. 787
Семина Н.В. 1069
Семченко В.В. 621
Сенявин В.М. 361, 707
Сергазиева К. 1038
Сергеева И.А. 1079
Сердюков С.И. 879
Серебренников Л.В. 1639, 1642
Серебрякова Н.В. 123
Сечкарев А.В. 400
Сидельников В.Н. 817
Сидоренкова Е.А. 1014
Сидорчук В.В. 1231
Сидорычева А.В. 1714
Силэев М.М. 1944
Сильченко С.С. 2252
Симанович Е.А. 1464
Симонов А.П. 585, 1957
Синани И.Л. 1024
Синицын Е.Н. 1918
Синицына Н.А. 1600
Сирота И.С. 576
Сколис Ю.Я. 1593
Скоморохов В.И. 616
Скопенко В.В. 728
Славинская Г.В. 2140
Слинкина М.В. 2267
- Словохотова Н.А. 474
Слюсарь И.В. 1161
Смехнов А.А. 1851
Смирнов В.В. 1938
Смирнов В.И. 1123
Смирнов Е.П. 742
Смирнов П.Р. 1401
Смирнов С.А. 2388
Смирнова Н.П. 1413
Смоляков В.М. 203
Соболев Б.П. 1073
Соколова Е.П. 893
Соколова Н.П. 123, 555, 558, 1156, 2108, 2111
Солдатова Е.Д. 1921, 2302
Соловейчик О.М. 92
Соловецкий Ю.И. 444
Соловьева А.Б. 1508
Соложенко В.Л. 1580
Соломонов Б.Н. 757, 1289, 1611, 2345
Сорокина Е.Ю. 2059
Сорокина Л.П. 2297
Сорочкин С.В. 1600
Соцкая Н.В. 748, 2027
Спиридонов С.Э. 951, 1181
Староста В.И. 1305
Старшинин А.Ю. 2104
Степанов Н.Ф. 117, 200
Столлов А.А. 2345, 2388
Столовицкий Ю.М. 1059
Столыпин В.А. 1345
Столыпин В.Ф. 2307
Столяров А.В. 2271
Стоянова И.Г. 1857
Стоянова О.Ф. 1704
Страхов Б.В. 947
Стрижак П.Е. 1373
Струченко А.Л. 567, 571, 1262
Стукалов О.И. 1214
Стуль Б.Я. 800
Стыров В.В. 1669
Суворов Б.А. 625, 627
Суворов Б.В. 717
Суслов Д.А. 757, 1611
Суханова Г.Е. 1119
Сухарев В.Я. 1452
Сухов Ф.Ф. 474
Сухова С.И. 189
Сухушина И.С. 1976
Сушко О.В. 857
Сыроватская Е.В. 1658
Сычев А.Я. 2160, 2164
Сыщикова Н.А. 1181
- Тагирова Р.И. 773, 1818, 1941
- Талицких С.К. 412
Талыбов М.А. 1348
Тарасенко Ю.А. 748, 1238, 2328, 2333
Татаурова О.Г. 1480
Таушканова О.Г. 742
Телегин Ф.Ю. 732
Тертых В.А. 1231, 2116
Тесленко В.Ф. 245
Тесленко Л.А. 245
Тимашев С.Ф. 160, 448, 798, 1014, 1508, 1755, 1857, 2181, 2312
Тимирязева Г.М. 2001
Тимофеева С.В. 1798
Типикин Д.С. 176, 1834, 2220
Тифлова Л.А. 633, 1593
Тихомиров В.А. 1293
Тихомиров В.С. 1214
Ткаченко С.Н. 1076
Товбин Ю.К. 136, 141, 391, 524, 1674, 2122, 2126, 2325
Толкачев С.М. 1577
Томилини И.А. 1153
Торгова С. 1907
Торопов В.В. 615
Тотрова Г.А. 609
Трахтенберг Л.И. 448, 1631
Третьяков В.Ф. 2059
Тростин В.Н. 1380, 1401
Трофанчук О.В. 1499
Трубников Д.Н. 983
Тужилина Ж.Р. 2059
Тульчинский В.Б. 609
Туракулова А.О. 518
Тюнина Е.Ю. 460
Тявловская Е.А. 2442
- Ужинов Б.М. 2459
Улюкина Е.А. 474
Умарахунов М.Х. 2292
Урбас А. 2469
Усольцева Н.В. 1597
Устинов А.Ю. 1189, 1409, 1929
- Файнерман В.Б. 452, 456
Фалалеев А.Г. 987
Федоров Н.Ф. 2052, 2056
Федоров П.П. 1073
Федосова Е.В. 843
Федотов Ю.А. 2312
Фельдман В.И. 474
Фенелонов В.Б. 2095
Фиалков Б.С. 438
Филимонов И.Н. 2168, 2175
Филипов А.П. 2164
Филиппов Г.Г. 1809

- Филиппова Т.Г. 697
 Филичева О.Д. 535, 1987
 Финкельштейн А.И. 1436
 Фионов А.В. 485, 561
 Фирсова Л.А. 1866
 Флока Л.И. 1291
 Фломенблит В.Ш. 1631
 Фок М.В. 591
 Фorni Л. 1600
 Фридман А.Я. 1123
 Фролов В.Ю. 1966
 Фролов Ю.Г. 2299
 Фролова Е.Н. 1052
 Фуркалюк М.Ю. 1361, 1947
 Фурс С.Ф. 962
- Хавкин А.Я. 1561
 Хаврюченко В.Д. 38
 Хаджиев С.Н. 951, 1181
 Хайруллина А.Я. 1701
 Халатур П.Г. 412
 Хапачев Ю.П. 2297
 Харевич О.Ф. 131
 Харитонов О.В. 1866
 Хелевина О.Г. 1798, 1877
 Хентов В.Я. 621
 Хиля Г.П. 1291
 Хоконов Х.Б. 1892
 Холин Ю.В. 728, 2224, 2229
 Холодов В.П. 1369
 Хомуев А.В. 1136, 1140
 Хохлов В.Ю. 1214
 Хохлова Т.Д. 2098
 Хрусталеv Ю.А. 795
 Хрусталева Н.М. 2428
 Хрустов В.Ф. 117
 Худавердиев Р.А. 1028, 1031
- Цивадзе А.Ю. 2309
- Чайванов Д.Б. 1550
 Чалых А.Е. 1996
 Чанов А.В. 1848
 Чемерисов С.Д. 2220
- Червинский К.А. 1364
 Чернавский П.А. 18, 441
 Чернова О.М. 1993
 Чернова Т.И. 203
 Чернышева И.В. 319
 Чертихин Г.В. 1639, 1642
 Чесноков Б.Б. 800
 Чижанов С.А. 773, 1069, 1483, 1818, 1941, 2242
 Чижков В.П. 1042, 2014
 Чижова Н.В. 1877
 Чиканов В.Н. 1369
 Чистяков О.Д. 2153
 Чобан А.Ф. 1364
 Чувелева Э.А. 1866
 Чувылкин Н.Д. 485
 Чудинов Г.Э. 92
 Чудиновских В.Р. 692
 Чужко Р.К. 1024
 Чуйко А.А. 714, 869, 1201, 1234, 2452, 2455
 Чуйко Л.С. 585
 Чумаков Д.В. 1289
 Чурагулов Б.Р. 25, 1794
 Чураева М.Н. 1019
 Чурюсова Т.Г. 893
 Чухрай Е.С. 1496
- Шаевич А.Б. 827
 Шантарович В.П. 70, 75
 Шапошников В.А. 1544
 Шарнин В.А. 1776, 2202
 Шарыгин Л.М. 1431
 Шатохин С.А. 2210
 Шатрова Е.Г. 2483
 Шафирович В.Я. 155
 Шахвердиев А.Н. 673
 Шварц А.Л. 1704
 Швейкин Г.П. 1802
 Швец Ф. 1480
 Шевелева И.В. 1654
 Шейхов Ш.О. 1449
 Шека Е.Ф. 38
 Шелимов К.Б. 80
- Шепеленко Т.С. 2100
 Шепетюк Л.В. 1056
 Шимулис В.И. 21, 2214
 Ширков А.В. 1439, 1449
 Ширяева В.Е. 841
 Шишкин И.В. 1380
 Шкловская Н.И. 2073
 Шония Н.К. 146, 1680
 Шорманов А.В. 752
 Шорманов В.А. 1776, 2202
 Шорыгин П.П. 514
 Штейншнейдер Н.Я. 180
 Шульте Г.Ю. 2480
 Шундрин Л.А. 65, 612
- Щека О.Л. 1409
 Щербакова К.Д. 2041
 Щербакова О.А. 2041
- Эльтеков Ю.А. 1426, 1862, 1996
 Эльтекова Н.А. 1426
- Юматов В.Д. 1409
 Ющенко В.В. 1034
- Явич А.А. 545
 Ягов В.В. 1557, 1950
 Ягодковский В.Д. 551, 1156
 Ягупольский Л.М. 612
 Якимова О.И. 1201, 1234
 Яковлев А.М. 21
 Яковлев Н.Н. 351, 994, 1822, 1826
 Яковлев Ю.Ю. 1271
 Якуб Е.С. 305
 Яндиева Л.А. 951
 Янкянг Шао 1889
 Янпо Конг 1889
 Янченко А.Б. 2480
 Ясинский О.А. 697
 Яхин Р.Г. 1499
 Яценко В.В. 2328
 Яценко Л.П. 343
 Яшин Я.И. 769, 804, 861

Составитель И.Ю. Вьеру

СОДЕРЖАНИЕ к тому 67 за 1993 г.

Номер 1

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Компьютерное исследование структуры и термодинамических свойств оксидов гомологического ряда Me_2O_3

Д. К. Белащенко 5

Объемные свойства и вириальные коэффициенты бинарной смеси вода–метан

И. М. Абдулагатов, А. Р. Базаев, А. Э. Рамазанова 13

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Восстановление оксидов железа, нанесенных на Al_2O_3 и ZrO_2

П. А. Чернавский, Г. В. Панкина, А. Н. Греченко, В. В. Лунин 18

Кластерный анализ двумерного флюида

В. И. Шимулис, А. М. Яковлев 21

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Удельные объемы водных растворов нитратов бария, иттрия, меди при атмосферном давлении и температурах 288 - 355 К в широком интервале концентраций

О. В. Галас, С. Л. Любимов, Б. Р. Чурагулов 25

Водные растворы неполярных газов. Компьютерное моделирование

Б. Гийо, И. Гиссани, С. Братош 30

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Колебательная спектроскопия дисперсного кремнезема: неупругое рассеяние нейтронов

Е. Ф. Шека, И. Натканец, В. Д. Хаврюченко, П. Б. Нечитайлов, И. В. Маркичев, А. Ю. Музыка 38

Физически допустимые соотношения между параметрами Слэтера и Рака для f -электронов

II. Суженные области допустимых значений

В. Г. Вохмин, Г. В. Ионова 48

Частоты, силовые постоянные, средние амплитуды колебаний и коэффициенты перпендикулярных амплитуд колебаний молекулы бис(триметилсилил)ацетилена

В. С. Никитин, М. В. Полякова, А. В. Беляков, Е. Т. Богорадовский, В. С. Завгородний 53

Теоретическое исследование структуры пентагалокарбонатов CX_5 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) и их однократно заряженных отрицательных ионов

Г. Л. Гуцев 58

Анион-радикалы *пара*-замещенных нитробензолов с CFH_2 -, CHF_2 -, CF_3 -группами и параметры угловых функций β -фторного изотропного сверхтонкого взаимодействия

Е. А. Поленов, Ю. А. Вировец, Л. А. Шундрин, О. Г. Леванда 65

Радионуклидно-микроскопическая диагностика дисперсных твердых фаз

И. В. Мелихов, В. П. Шантарович, Е. Н. Китова, Ю. Д. Перфильев, И. О. Богатырев, И. Б. Кевдина, А. Л. Николаев 70

Механизм посткристаллизационного упорядочивания кристаллогидратов

И. В. Мелихов, Е. Н. Китова, А. Я. Горбачевский, Ю. Д. Перфильев, В. П. Шантарович, И. О. Богатырев, И. Б. Кевдина 75

Неэмпирический расчет структуры М-центра на поверхности $\text{AgBr}(100)$: образование первичного центра Ag_2

А. А. Багатурьянц, А. А. Сафонов, К. Б. Шелимов 80

Гиперсимметрия островных и цепочечных Н-ассоциатов

Е. Е. Дашевская, П. М. Волович, П. М. Зоркий 87

Квантово-химические вычисления эффектов сольватации при тушении люминесценции пирена дибутилфталатом <i>Ю. А. Вайнштейн, Д. В. Наполов, О. М. Соловейчик, Г. Э. Чудинов</i>	92
Колебательная структура электронного перехода $\bar{A}^1 A'' \leftarrow \bar{X}^1 A'$ молекулы <i>цис</i> -пропаналя <i>В. Н. Алексеев, И. А. Годунов</i>	99
Моделирование колебательных спектров многоатомных молекул на основе устойчивых численных методов <i>Г. М. Курамишина, Ю. А. Пентин</i>	105
Колебательные спектры <i>транс</i> -1,2,3-трихлорпропена и 1,1,2,3-тетрахлорпропена <i>А. Ю. Колесницкая, Н. Л. Арюткина, Г. М. Курамишина, Ю. А. Пентин</i>	113
Молекулярные модели соединений внедрения лития в графит <i>А. Ю. Ермилов, В. Ф. Хрустов, В. И. Пупышев, Н. Ф. Степанов</i>	117

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Механизм взаимодействия полиуретанового каучука с γ -оксидом железа при механической обработке <i>И. А. Гагина, Н. В. Серебрякова, Н. П. Соколова</i>	123
Атомарная форма азота на поверхности ванадийсодержащих катализаторов из адсорбированных NO и NH ₃ <i>А. А. Давыдов</i>	127
Сверхэквивалентная сорбция органических электролитов стирольными ионитами из водно-органических сред <i>И. Ф. Зими́на, О. Ф. Харевич</i>	131
Влияние упорядочения адсорбированных частиц на вид термодесорбционных спектров <i>Ю. К. Товбин, Е. В. Вотяков</i>	136
Влияние двумерной конденсации адсорбированных частиц на вид термодесорбционных спектров <i>Ю. К. Товбин, Е. В. Вотяков</i>	141

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние ассоциации молекул модификатора в подвижной фазе на удерживание в высокоэффективной жидкостной хроматографии <i>С. Н. Ланин, Э. М. Лялюнина, Ю. С. Никитин, Н. К. Шония</i>	146
Сорбент на основе мезоморфного комплекса меди в газовой хроматографии органических соединений <i>А. Г. Крестов, С. В. Блохина, Ю. Г. Галяметдинов, М. В. Ольхович, В. В. Лоханов</i>	151

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Влияние длины и гибкости связывающего мостика на кинетику рекомбинации триплетного ион-радикального состояния диады порфирина–виологена во внешнем магнитном поле <i>Е. Е. Батова, П. П. Левин, В. Я. Шафирович</i>	155
--	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Физикохимия глобальных изменений в биосфере <i>С. Ф. Тимашев</i>	160
Радикальные процессы в органических кристаллах при деформации сдвига под давлением <i>А. А. Дадали, И. П. Ластенко, В. В. Аксененков, А. Н. Иванов</i>	166
Кинетика капиллярной пропитки пористых гранул индивидуальными жидкостями в условиях заземления газов <i>В. М. Бельков</i>	171

Механохимическая генерация стабильных радикальных пар <i>Д. С. Типикин, Г. Г. Лазарев, Я. С. Лебедев</i>	176
Анализ рассчитанных спектров ЭПР в области медленной вращательной диффузии с помощью аналитической теории <i>Н. Я. Штейншнейдер, О. Н. Викторова</i>	180

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О движении летучей жидкости в капиллярах <i>П. П. Золотарев</i>	187
Термодинамические свойства растворов N-(изопропоксикарбонил)-O-(4-хлорфенилкарбамоил)-этанолamina в воде и ряде органических растворителей <i>О. Н. Власов, С. И. Сухова, Н. В. Аббакумова</i>	189
Зависимость констант равновесия комплексов некоторых производных фенола от параметров протоноакцепторов <i>О. Н. Карпов</i>	191

Номер 2

МАТЕРИАЛЫ IX СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

ПРЕДИСЛОВИЕ

СТРУКТУРА, ДИНАМИКА И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

Зависимость динамики молекул от вращательного квантового числа <i>Б. И. Жилинский, С. В. Петров</i>	196
Моделирование динамики термической диссоциации двухатомной молекулы в инертном газе классическим отображением <i>А. А. Бучаченко, Н. Ф. Степанов</i>	200
Использование топологических индексов при построении корреляций структура-свойство <i>Ю. Г. Папулов, Т. И. Чернова, В. М. Смоляков, М. Н. Поляков</i>	203

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Коллективные возбуждения во льду VIII <i>Т. В. Локотш</i>	210
Внутрислойная политипия в органических кристаллах <i>П. М. Зоркий, Я. М. Нестерова</i>	217
Влияние специфических межмолекулярных взаимодействий на кристаллическую структуру, производные и аналоги урацила <i>А. Э. Масунов, С. И. Грищенко, П. М. Зоркий</i>	221
Межмолекулярные орбитальные взаимодействия сера...сера в кристаллах солей бис-(этилендитио)-тетратиафульвалена <i>С. В. Коновалихин, О. А. Дьяченко</i>	240
Термодинамические характеристики текстурованных образцов нафталина и антрацена <i>Л. А. Тесленко, В. Ф. Тесленко, Б. Д. Корешков</i>	245

ЖИДКОСТИ И РАСТВОРЫ

Особенности фазовых превращений в многокомпонентных растворах в окрестности их критических точек <i>Н. П. Маломуж</i>	248
Новый подход к расчету свободной энергии методом Монте-Карло с использованием расширенных ансамблей <i>А. П. Любарцев, А. А. Марциновский, П. Н. Воронцов-Вельяминов, Т. В. Кузнецова</i>	254
Ван-дер-ваальсово взаимодействие молекул H ₂ O во льдах и воде <i>Г. Н. Зацепина</i>	261

Локальные нелинейные диполь-дипольные взаимодействия и физико-химические свойства растворов полярных веществ в бинарных растворителях <i>Н. Г. Бахшиев</i>	264
О некоторых новых возможностях спектроскопического изучения процессов пересольватации полярных молекул в бинарных растворителях <i>Н. Г. Бахшиев</i>	270
Особенности растворителей с пространственной сеткой Н-связей <i>М. Н. Родникова</i>	275
Структура жидкостей и виды порядка <i>А. К. Лященко</i>	281
Квазихимические модели в физикохимии жидких неэлектролитов <i>В. А. Дуров</i>	290
Полимеризация в ударно сжатом азоте <i>Е. С. Якуб</i>	305
Межмицеллярные взаимодействия в растворах неионных поверхностно-активных веществ. Модель твердых сфер <i>В. А. Лобаскин, В. К. Першин</i>	311
Молекулярные структуры с бифуркатной водородной связью в растворе и их роль в динамике процессов образования ионных пар <i>С. Ф. Бурейко, В. П. Октябрьский, К. Пихлая</i>	315
Строение молекулярных комплексов и динамика кооперативной миграции протонов в бифункциональных азотсодержащих молекулах в жидкой фазе <i>С. Ф. Бурейко, И. В. Чернышева</i>	319
Структурное и динамическое исследование водного кластера Cs ⁺ <i>С. А. Засыпкин, М. Н. Родникова</i>	323
Способ учета влияния температуры на эффективные радиусы в модели DENSON <i>А. В. Белик, В. А. Потемкин, И. Ю. Михайлов</i>	327
ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ	
Модель Клэдис и проблемы возвратного механизма <i>Вл. К. Першин</i>	328
Исследование структуры жидких кристаллов в области их электродинамической неустойчивости оптическими методами <i>Г. И. Баранова, Д. Н. Глебовский, Ю. Г. Небольсина</i>	339
Спектральные свойства и структура индуцированных холестерических жидких кристаллов <i>Л. И. Загайнова, А. Г. Ильин, Г. В. Климушева, Л. П. Яценко</i>	343
Аналитическое описание структурных изменений лиотропных мезофаз <i>Е. В. Попов, Б. М. Боровик</i>	347
СПЕКТРОСКОПИЯ И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ	
Исследование структуры и конформаций молекул методом электронно-колебательной спектроскопии <i>И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев</i>	351
Обратные задачи колебательной спектроскопии и исследование поворотной изомерии молекул <i>В. М. Сенявин, А. Ю. Колесницкая, И. В. Кочиков, Г. М. Кураמיшина, Ю. А. Пентин</i>	361
К теории рассеяния мессбауэровского излучения на частицах с внутренними возбуждениями <i>А. В. Затовский, В. Лисы</i>	365
Исследование крутильных колебаний метильных групп по низкочастотным спектрам комбинационного рассеяния органических кристаллов <i>Э. И. Мухтаров, Ю. Н. Красюков</i>	371
Определение минимального сечения ионного канала, вмещающего молекулу <i>d</i> -тубокурарина, с помощью теоретического конформационного анализа <i>Б. С. Жоров, Н. Б. Бровцына</i>	378

АДСОРБЦИЯ

Упорядоченные структуры адсорбированных частиц на неоднородных поверхностях <i>Е. В. Вотяков, Ю. К. Товбин</i>	391
Особенности динамики колебательного возбуждения многоатомных молекул, адсорбированных на поверхности твердого диэлектрика <i>В. Н. Бегер, В. И. Земский</i>	396
Конфигурационные переходы многоатомных молекул, адсорбированных неоднородной поверхностью диэлектрика <i>А. В. Сечкарев, В. Н. Бегер, В. И. Земский</i>	400

ПОЛИМЕРЫ

О единстве природы релаксационных α -, β - и γ -переходов, инфракрасного спектра, теплоемкости и некоторых других физико-химических свойств кристаллического полиэтилена <i>А. А. Луговской</i>	405
Подвижность гидратированных макромолекул <i>А. А. Затовская, А. В. Сайко</i>	410
Гибридные численные методы для компьютерного моделирования молекулярных систем <i>С. К. Талицких, П. Г. Халатур</i>	412

Номер 3

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Оценка энтальпий образования ванадатов методом цикла Борна–Габера <i>Б. Г. Головкин</i>	421
Расчет стандартных термодинамических функций боратов <i>М. К. Алдабергенов, Г. Т. Балакаева</i>	425
Давление насыщенного пара и термодинамические характеристики испарения <i>цис</i> - и <i>транс</i> -перфторбицикло(4,3,0)нонанов <i>Ч. А. Айткеева, А. И. Дружинина, Р. М. Варуценко</i>	431

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Оптимизация процесса окисления метанола в формальдегид на массивном серебряном катализаторе <i>А. А. Сахаров, О. В. Каратаева, Л. Н. Курина</i>	435
Ионизационные процессы при окислении смеси пропан–бутан–воздух <i>Л. А. Зиновьев, Б. С. Фиалков</i>	438
Температурно-программируемое восстановление–окисление катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ <i>П. А. Чернавский, Г. В. Панкина, В. В. Киселев, В. В. Лунин</i>	441
Влияние высокотемпературной радиационно-термической обработки пучком ускоренных электронов на прочность металлооксидных каталитических систем <i>В. В. Лунин, П. В. Рябченко, Ю. И. Соловецкий</i>	444
Классический надбарьерный механизм низкотемпературного предела скорости химических реакций <i>С. Ф. Тимашев, Л. И. Трахтенберг</i>	448

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Динамическое поверхностное натяжение растворов
неионогенного поверхностно-активного вещества тритон X-100

I. Сравнение метода максимального давления в пузырьке с другими методами

В. Б. Файнерман, А. В. Макиевский, П. Йоос

452

Динамическое поверхностное натяжение растворов
неионогенного поверхностно-активного вещества тритон X-100

II. Мицеллярные растворы

В. Б. Файнерман, А. В. Макиевский, П. Йоос

456

Полибара молярной вязкости жидкостей

В. Н. Афанасьев, Е. Ю. Тюнина, Г. А. Крестов

460

Особенности сольватации галогензамещенных тетрафенилпорфина

А. И. Вьюгин, Е. В. Антина, Г. А. Крестов

463

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Влияние функционального состава аминокислотных лигандов
на характер взаимодействия с ионами меди(II)

II. Комплексообразование с диаминоуксусными и полиаминопольными
олигомерными комплексами

Л. С. Молочников, Б. К. Радионов

466

Об идеальности смесей изотопов в твердых телах

В. Б. Поляков

470

Инфракрасные спектры *n*-октенов в различных фазовых состояниях

Е. А. Улюкина, В. И. Фельдман, Н. А. Словохотова, Ф. Ф. Сухов

474

Электронная и геометрическая структура хлоридов серы SCl_n ($n = 1 - 6$) и их анионов

Г. Л. Гуцев

478

Квантово-химический анализ взаимодействия нитрокислотных радикалов с люисовскими
кислотными центрами поверхности Al_2O_3

А. В. Фионов, Е. В. Лунина, Н. Д. Чувилькин

485

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

М. Бадави, И. А. Годунов

490

Колебательная структура электронного перехода $S_1 \leftarrow S_0$ молекулы пропаналя
и потенциалы внутреннего вращения в S_1 - и S_0 -состояниях

В. Н. Алексеев, И. А. Годунов

498

Вибронные ($S_1 \leftarrow S_0$) спектры поглощения и конформационный анализ молекул
карбонильных соединений с этильными и изопропиловыми заместителями

И. А. Годунов, М. Бадави, Т. С. Кузнецова

504

Формализация модели комплексообразования для полимерных лигандов

А. М. Евсеев, Л. С. Николаева

508

Взаимодействие через пространство и через валентную связь в аллильных соединениях,
существующих в форме π -комплекса и σ -структуры

А. Н. Исаев, П. П. Шорыгин

514

Деструкция лигнина под воздействием атомарного кислорода

*Е. М. Бенько, О. М. Книпович, Н. А. Мамлеева, А. Н. Митрофанова,
А. О. Туракулова, В. В. Лунин*

518

К теории миграции катионов в мембранах типа Нафион

Ю. К. Товбин, Н. Ф. Васюткин

524

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сравнение изотермических кривых индивидуальной и совместной сорбции глюкозы и фруктозы на катионите КУ-2 × 4(Са)

Ю. Е. Купцевич

528

Модифицированная методика сорбции исследования углеводов на катионитах

Ю. Е. Купцевич, Н. А. Горячева

532

Адсорбция молекул O₂, NO, CO, NH₃ тетрасульфоталлоцианином кобальта, закрепленным на γ-Al₂O₃

О. Д. Филичева, А. А. Давыдов, Я. А. Белихмаер, В. Л. Ивасенко

535

Влияние высших производных профиля плотности вещества в межфазовой области раздела на удельную силу, действующую в ней, и поверхностное натяжение

Э. В. Вейцман

539

Гидрофобные взаимодействия при адсорбции олигоэфирных фторированных поверхностно-активных веществ на границе жидкость–газ

Н. А. Макаревич, Л. В. Дихтеевская

542

Аномальное тепловыделение в системе Pd/PdO, электролитически насыщенной водородом

Б. Ф. Ляхов, А. Г. Липсон, Д. М. Саков, А. А. Явич

545

Адсорбция монооксида углерода и водорода на пленках гадолиния

Н. М. Мефед, И. И. Михаленко, В. Д. Ягдовский

551

Взаимодействие монооксида углерода с биметаллическими адсорбентами Co–Rh/SiO₂ и Co–Ir/SiO₂

Е. Н. Лужкова, Н. П. Соколова

555

Инфракрасные спектры монооксида углерода, хемосорбированного на адсорбентах RhIr/SiO₂ и CoRhIr/SiO₂

Е. Н. Лужкова, Н. П. Соколова

558

Электронноакцепторные центры на поверхности высокотемпературных модификаций Al₂O₃ по данным ИК- и ЭПР-спектров адсорбированных молекул-индикаторов

Е. В. Лунина, В. И. Лыгин, И. С. Музыка, А. В. Фионов

561

Межфазная неустойчивость при абсорбции газа в слое жидкости

I. Концентрационный эффект Марангони

Л. М. Рабинович, А. Л. Струченко

567

Межфазная неустойчивость при абсорбции газа в слое жидкости

II. Концентрационный эффект Релея–Марангони

Л. М. Рабинович, А. Л. Струченко

571

Изменение маршрута превращения твердой фазы под влиянием примеси

И. В. Мелихов, И. С. Сирота, С. В. Дорожкин, А. Я. Горбачевский

576

Планарные сорбирующие материалы из базальтового волокна

III. Динамика адсорбции примеси при фильтрации газа через слой войлокоподобного адсорбента

В. К. Бельнов, М. С. Сафонов, А. Ю. Зюзин, Э. А. Калинин, И. Н. Бекман

582

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Характеристики рекомбинации заряженных частиц при двухступенчатой фотоионизации некоторых сложных органических молекул в жидких растворах

Г. А. Абакумов, Л. Т. Макарова, Б. И. Поляков, А. П. Симонов, Л. С. Чуйко

585

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Влияние эмульсий перфторуглеродов на скорость оксигенации и деоксигенации крови

А. Р. Зарицкий, И. Н. Кузнецова, Е. В. Переведенцева, М. В. Фок

591

Фотоокислительная деструкция лигнина под действием синглетного кислорода, генерируемого феофитином

I. Адсорбционные слои феофитина на лигнине

А. Н. Митрофанова, Е. М. Бенько, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин

595

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Корреляционное исследование распределения частиц по скоростям и непрерывное проточное фракционирование в поперечном поле
С. Н. Семенов 598
- Влияние метиленовых групп в мезогенном фрагменте молекулы на диэлектрические свойства термотропных нематиков
Е. И. Рюмцев, А. П. Ковшик, Д. А. Рагимов, С. Г. Полушин 602
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Теплоемкость тетраэдрических оксоанионов в водном растворе при 298 К
С. И. Дракин, О. В. Попова 606
- Низкотемпературная теплоемкость тетрафторбората калия
В. Е. Горбунов, К. С. Гавричев, Л. Н. Голушина, Г. А. Тотрова, В. Н. Плехотник, В. Б. Тульчинский, Ю. В. Ковтун 609
- Кинетические параметры заторможенного вращения CF_3 -групп в анион-радикале 2,6-бис(трифтор-метил)цианбензола
Е. А. Поленов, Л. А. Шундрин, Л. М. Ягупольский 612
- Энергетика в сольватах комплексов Zn(II) с 1,8-дигидрокси-9,10-антрахиноном в пиридине, диметилформамиде и диметилсульфоксиде
В. В. Торопов, Л. П. Писулина, Е. В. Парфенюк, Г. А. Крестов 615
- Предельные коэффициенты взаимной диффузии жидких бинарных систем *n*-алканы–тетрахлорметан
В. И. Скоморохов 616
- Диффузия молекул глюкозы и фруктозы в фазе катионита КУ-2 $\times$ 4(Ca)
Ю. Е. Купцевич, Н. А. Горячева 619
- Связь донорно-акцепторного взаимодействия в системе металл–лиганд с энергией Ферми электронов
Ю. В. Власов, В. Я. Хентов, Л. Н. Великанова, В. В. Семченко 621
- Температурная зависимость вязкости боросиликатных расплавов
Т. А. Лисина, И. Ю. Никитина, Н. А. Зайцева, Ю. П. Никитин 623
- Природа β -эффекта в фторвинильных соединениях
Б. А. Суворов 625
- Внешние вакантные $2s$ -, $2p$ -атомные орбиты в молекулярных ионах HF_2^- и HCl_2^-
Б. А. Суворов 627
- О термодинамических функциях растворов, содержащих смесь электролитов AM, AN, BM, BN
Д. А. Денисов 630
- Стандартная энтальпия образования трихлорида тулия
С. А. Лежава, Л. А. Тифлова, А. С. Монаенкова, В. Ф. Горюшкин 633
-

ДИСКУССИИ

- К термодинамике фотохимических преобразователей лучистой энергии в работу
Н. Д. Гудков 635
-

РЕЦЕНЗИИ

- Рецензия на книгу Сенченковой Е. М. “Рождение идеи и метода адсорбционной хроматографии”
В. В. Рачинский 639
-
-

Номер 4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Масс-спектрометрическое определение энтальпий образования газообразных ионов EuCl_2^+ , EuCl_3^+ , EuCl_4^+ и Eu_2Cl_7^+
Л. С. Кудин, Г. Г. Бурдуковская, М. Ф. Бутман, К. С. Краснов 645

Определение термодинамических характеристик многокомпонентных систем по структурным данным.

I. Общая теория

Л. И. Ерохин, А. П. Мокров, К. П. Гуров 652

Определение термодинамических характеристик многокомпонентных систем по структурным данным. II. Расчет термодинамических коэффициентов в сплаве никель–рений–молибден

Л. И. Ерохин, А. П. Мокров, К. П. Гуров 658

Расчет энтальпии образования дефекта Шоттки в ионном кристалле

М. Н. Магомедов 661

Расчет объема и энтропии образования дефекта Шоттки в ионном кристалле

М. Н. Магомедов 665

О самодиффузии в объеме простого вещества

М. Н. Магомедов 669

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Вязкость трехкомпонентного раствора *n*-алифатических спиртов

А. Н. Шахвердиев, Я. М. Назиев, Г. Р. Мехтиева 673

p–*p*–*T*–*x*–Зависимости водных растворов гидразина

М. М. Сафаров, А. В. Картавченко 678

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Теоретическое исследование стабильности и сродства к электрону радикалов PF₆ и P₂F₁₁

Г. Л. Гуцев 681

Расчеты структуры фторидов серы SF_{*n*} и анионов SF_{*n*}[–] (*n* = 1 - 3) дискретно-вариационным методом в приближении функционала локальной плотности

Г. Л. Гуцев 686

Структурный мезоморфизм дихолестерилового эфира и конформационное состояние молекул его жидкокристаллической фазы

С. А. Селезнев, В. Р. Чудиновских, Р. Н. Микельсаар, Е. А. Костерин 692

Влияние растворителя на параметры полос электронных спектров поглощения некоторых ароматических нитрилов

О. А. Ясинский, А. И. Русаков, Т. П. Филиппова, В. В. Плахтинский 697

Квантово-химическое исследование поверхностных интермедиатов гидратации нитрилов на анионитах

К. Х. Джумакаев, Л. К. Абуляисова, А. А. Багатурьянц 700

Особенности межмолекулярных взаимодействий в системе этиловый спирт–диметилформамид

А. Н. Петров, Г. А. Альпер 703

Колебательные спектры, потенциальная функция внутреннего вращения и силовые поля конформеров 1,2-дихлоргексафторпропана

В. М. Сенявин, С. Б. Осин, Г. М. Курамишина, Ю. А. Пентин 707

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Кинетика хемосорбции ацетилхлорида на пирогенном кремнеземе

В. В. Брей, В. Г. Левандовский, А. А. Чуйко 714

О механизме аммонолиза изобутанола в изобутиронитрил на оксиде цинка

А. К. Макетов, А. А. Давыдов, Б. В. Суворов 717

Расчет ионообменной сорбции одно-однозарядного электролита с помощью модели цилиндрического макроиона

В. Ш. Мамлеев, П. П. Гладышев 722

Связь между моделями, описывающими сорбцию химически модифицированными кремнеземами

I. Модели фиксированных полидентатных центров и химических реакций

В. В. Скопенко, Ю. В. Холин, В. Н. Зайцев, С. А. Мерный, Д. С. Коняев 728

Кисотно-основные равновесия на поверхности жестких матриц	
I. Термодинамические аспекты	734
Б. В. Жмудь, А. А. Голуб	
Кисотно-основные равновесия на поверхности жестких матриц	
II. Влияние параметров пористой структуры	738
Б. В. Жмудь, А. А. Голуб	
Адсорбция и краевые углы смачивания водой углеродных материалов	742
О. Г. Таушканова, Е. П. Смирнов, А. А. Новоженец	
Сорбция молекулярного кислорода из воды и водных растворов электролитов активированным синтетическим углем СКС-3	748
С. В. Садов, Н. В. Соцкая, Т. А. Кравченко, Ю. А. Тарасенко	
Закономерности равновесной сорбции анионных красителей шерстяным волокном в присутствии многозарядных катионов неорганических солей	752
Ф. Ю. Телегин, И. Ю. Вашурина, А. В. Шорманов, Е. Н. Иванова, Ю. А. Калинин, Б. Н. Мельников	
Влияние поляризуемости молекул ароматических углеводородов и их галогенпроизводных на свободную энергию сольюбилизации в мицеллярных растворах ионогенных поверхностно-активных веществ	757
Д. А. Суслов, Б. Н. Соломонов	
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ, ХРОМАТОГРАФИЯ	
пара-орто-Конверсия водорода в присутствии цеолитов типа X	
В. И. Каишковский, В. А. Бортнишевский, П. Н. Галич, И. А. Манза, К. И. Патриляк	761
Анализ отклонения межфазного массораспределения от равновесия для хроматографической зоны	765
Ю. Я. Лебедев	
Закономерности удерживания в ионной хроматографии	769
Я. И. Яшин	
Диффузия воды в гетерогенных сульфокатионитовых системах по данным протонного магнитного резонанса	773
Г. К. Салдадзе, В. И. Волков, Р. И. Тагирова, С. А. Чижанов	
ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
Об ассоциации тетра-6-трет-бутил-2,3-нафталоцианина в средах некоторых полимеров и их мономеров	777
В. В. Сапунов	
О пределе измельчения кристаллов	782
В. А. Кузнецов, А. Г. Липсон, Д. М. Саков	
Интенсификация массообмена в проточных мембранных устройствах "акустическими течениями"	787
А. Е. Вацилло, Ю. А. Лысенко, Н. Г. Семенова	
Определение температуры трех стадий дегидратации монокристалла пентагидрата меди акустоэмиссионным методом	792
С. Н. Сакиев	
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Электрические явления при механическом воздействии на смеси полимеров	795
Л. М. Полухина, Ю. А. Хрусталева	
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ	
О природе фликкер-шума	798
С. Ф. Тимашев	

ДИСКУССИИ

О возможности определения коэффициентов активности *n*-бутилового спирта по кинетике реакции его оксигилирования

Б. Я. Стуль, С. Д. Асриев, В. И. Емельянов, Б. Б. Чесноков

800

МАТЕРИАЛЫ X ВСЕСОЮЗНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Новейшие достижения и перспективы газовой хроматографии

Я. И. Яшин

804

Зависимость профиля пиков в газовой хроматографии от длины колонны

А. В. Ларин

810

Хроматография как спектральный метод исследования

М. С. Вигдергауз, П. К. Ланге

815

Оценка параметров криофокусирующего капилляра при анализе содержимого концентраторов

Б. Н. Долгов, В. Н. Сидельников

817

Сорбционно-структурные корреляции в ряду гетероциклических азотистых соединений

В. М. Набивач

821

Компьютеризированная хроматографическая идентификация веществ: методические особенности, алгоритмы, программное обеспечение, базы данных

А. Б. Шаевич, В. Л. Мучник

827

Разработка компьютерно-хроматографической системы для анализа многокомпонентных смесей

С. В. Курбатова, Е. А. Колосова, М. С. Вигдергауз

833

Развитие метода количественной интерпретации хроматограмм с помощью двойного внутреннего стандарта

М. С. Вигдергауз, И. М. Краузе

837

Особенности количественного хроматографического анализа

М. С. Вигдергауз, И. М. Краузе

839

О новой возможности реализации бинарных сорбентов с иммобилизованными неподвижными жидкими фазами в газовой хроматографии

В. Г. Березкин, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова

841

Анизотропия газохроматографической сорбции

на кварцевых капиллярных колонках с нематическим *n*, *n'*-азоксибензолом

Л. А. Онучак, М. С. Вигдергауз, Е. В. Федосова

843

Органические производные фосфора и мышьяка в качестве неподвижных фаз для газовой хроматографии

В. Ф. Новиков

848

Развитие барохроматографического метода: применение пониженных давлений

А. В. Буланова, М. С. Вигдергауз, Т. Б. Башинова

854

Время удерживания несорбирующегося вещества в хроматографии

М. С. Вигдергауз, И. А. Платонов, А. Л. Лобачев, О. В. Сушко

857

Газохроматографическая аппаратура Дзержинского ОКБА

*Б. Г. Второв, В. И. Калмановский, Ю. П. Рыбалченко, И. М. Савинов,
Ю. С. Савинов, Я. И. Яшин*

861

Номер 5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические характеристики редокс-свойств иммобилизованных реагентов

А. А. Чуйко, А. Г. Кольчинский, Н. А. Липковская

869

Определение теплофизических свойств жидких щелочных металлов <i>С. С. Багдасарян</i>	874
Термодинамическая теория локальных флуктуаций в открытых системах <i>С. И. Сердюков</i>	879
Термодинамика синтеза метанола из диоксида углерода и водорода в присутствии поглотителя воды <i>С. С. Курдюмов, А. Р. Брун-Цеховой, А. Я. Розовский, Г. И. Лин</i>	889
Энтальпии смешения в бинарных жидкокристаллических смесях с индуцированными смектическими фазами <i>Т. Г. Чурюсова, Е. П. Соколова</i>	893
Давление насыщенного пара и энтальпии испарения 1,2-дибром-Н-алканов C2–C8 <i>Р. М. Варуценко, Г. А. Пучкова, А. И. Дружинина</i>	897
Плотности и критические параметры 1,2-дибром-Н-алканов <i>Р. М. Варуценко, Г. А. Пучкова, А. И. Дружинина</i>	901
Масс-спектрометрическое исследование состава насыщенного пара над хлоридами неодима I. Состав нейтральных компонентов пара <i>Л. С. Кудин, А. М. Погребной, Г. Г. Бурдуковская</i>	905
Масс-спектрометрическое исследование состава насыщенного пара над хлоридами неодима II. Ионно-молекулярные равновесия и энтальпии образования положительных и отрицательных ионов <i>Л. С. Кудин, А. М. Погребной, Г. Г. Бурдуковская</i>	908
Теплоемкость тетраборидов церия, празеодима, неодима низких температурах <i>А. С. Болгар, В. Б. Муратов, К. А. Мелешевич</i>	915
Уравнение состояния, полученное путем преобразования вириального ряда <i>О. И. Виноградова, Г. А. Мартынов</i>	918
Взаимосвязь феноменологических методов расчета энтальпий образования свободных радикалов (энергий диссоциации химических связей) <i>Ю. Д. Орлов, Ю. А. Лебедев</i>	925

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Ион-радикальное инициирование превращений углеводов на катализаторах кислотного типа <i>М. В. Вишнецкая, Б. В. Романовский</i>	933
Гидрогенолиз гептациклотетрадекана на нанесенных платиновых катализаторах <i>Т. О. Омаркулов, Е. К. Жаманев, К. Х. Нургожаев</i>	944
Диффузионная модель рекомбинации радикалов HO_2 в перексидно-радикальных конденсатах <i>О. Ю. Березин, Э. Е. Антипенко, Б. В. Страхов</i>	947
Закономерности реакции замещения алюминия кремнием в решетке фожазитов под действием кремнийгексафторида аммония <i>С. Э. Спиридонов, Л. А. Яндиева, О. В. Крюков, С. М. Гайрбекова, С. Н. Хаджиев</i>	951

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Диэлектрические свойства и структура метанола и этанола в неполярных растворителях <i>А. А. Потапов</i>	956
Влияние растворимости полярных органических растворителей в октане на межфазное распределение сульфоксидов и сульфонов <i>С. М. Лецев, И. В. Мельситова, С. Ф. Фурс</i>	962
Моделирование плотности растворов электролитов в теории локального состава <i>В. В. Голубев, Б. Г. Абросимов, В. А. Абакишин, Г. А. Крестов</i>	966
Термодинамические характеристики диссоциации этилнедиаминтетрауксусной кислоты в среде водного диметилсульфоксида при разных температурах <i>Х. В. Гибадуллина, М. Д. Борисов, Г. А. Боос, Ю. И. Сальников</i>	971

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Интерпретация данных электронографического эксперимента для молекулы CsPbF₃ в рамках ионной модели

В. С. Люцарев, В. С. Лобанов, В. П. Спиридонов 975

Частоты, силовые постоянные, средние амплитуды колебаний и коэффициенты перпендикулярных амплитуд молекулы трет-бутилацетилена

В. С. Никитин, М. В. Полякова, А. В. Беляков, Е. Т. Богорадовский, В. С. Завгородний 979

К описанию вращательной структуры полосы перехода кластера N₂-C₆H₆

А. В. Ларин, С. В. Полянский, Д. Н. Трубников 983

Неэмпирическое исследование электронной релаксации и диссоциативной стабильности F1s-ионизированных в молекул BF₃, NF₃, CH₃F SiF₄ и MoF₆

А. Г. Фалалеев, В. И. Вовна 987

Изучение взаимодействия ионов переходных металлов с анионитом СН-3 методом спиновых меток

Ф. М. Гумеров, С. М. Балакин, Б. К. Радионов, Л. С. Молочников, И. Р. Ахмадеев 990

Спектры и строение молекул ацетона, метилциклопропилкетона, ацетофенона и метилвинилкетона в основном (S₀) и возбужденном синглетном (S₁) электронных состояниях

И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев 994

Системы силовых постоянных, константы кориолисов взаимодействия и особенности строения тетрагалогенидов типа XY₄

Ю. С. Ежов 1000

Электронная и геометрическая структура анионов (*n* = 1 - 4) и сходство к электрону их нейтральных предшественников

Г. Л. Гуцев 1004

Состояние и диффузионная подвижность воды в перфторированных сульфокатионитовых мембранах по данным протонного магнитного резонанса

В. И. Волков, Е. А. Сидоренкова, С. Ф. Тимашев, С. Г. Лакеев 1014

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Исследование переходных слоев и диэлектрических пленок на поверхности медных зеркал методами эллипсометрии и оже-спектроскопии

З. И. Ашурлы, Н. И. Конюшкина, М. Н. Чураева, В. Н. Алексеев, А. Д. Дробот, Л. Н. Горохов 1019

Стадия диффузионного роста карбида тантала на графите при пиролизе пентахлорида тантала

Р. К. Чужко, Н. Н. Репников, И. Л. Синани 1024

Дифференциальные теплоты сорбции паров воды на цеолите КА

Ш. Д. Осман-заде, Р. А. Худавердиев 1028

Теплоты сорбции паров воды на щелочных формах цеолита А

Ш. Д. Осман-заде, Р. А. Худавердиев 1031

Усовершенствованный метод оценки неоднородности адсорбционных центров из данных термопрограммированной десорбции

В. В. Юценко, К. Х. Венегас, Б. В. Романовский 1034

Адсорбция водорода на интерметаллидах палладия с цинком и железом

А. Ш. Куанышев, Л. М. Курашвили, К. Сергазиева, Л. В. Бабенкова, И. Н. Найдина, Г. Л. Падыюкова 1038

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Принципы и теория проявительной циркуляционной хроматографии

В. П. Чижков, Н. Э. Варивончик 1042

Исследование координационных центров металлов в моно-(Cu²⁺) и биметаллической (Cu²⁺-Ni²⁺) формах полифункционального амфолита АНКБ-2, предварительно обработанного кислотной или щелочью

Г. П. Вишнева, Е. Н. Фролова, Р. Ш. Сафин, Г. П. Каргман, В. Д. Копылова 1052

Извлечение бора из разбавленных растворов анионитом АНБ-11

Л. В. Шенетюк, А. И. Калинин, О. В. Крючкова, Н. Б. Галицкая 1056

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Спектральные и фотохимические свойства комплексов фотосинтетических пигментов с азотсодержащими *n*-донорами

В. Д. Креславский, Н. А. Садовникова, Г. Д. Оловянишникова, Ю. М. Столовицкий 1059

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние функционального состава аминокислотных лигандов на характер взаимодействия с ионами меди(II)

III. Комплексообразование с сетчатыми поликомплексонами

Б. К. Радионов, Л. С. Молочников 1063

Электронный парамагнитный резонанс продуктов плазмохимического превращения пиридинов и их комплексов с ионами Cu^{2+}

С. А. Чижанов, В. И. Волков, Н. В. Семина, Т. В. Каинкова, Ю. Э. Кириш 1069

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Трансформации фазовых *T*-*x*-диаграмм бинарных систем при понижении температуры трехфазного равновесия до абсолютного нуля

П. П. Федоров, Л. В. Медведева, Б. П. Соболев 1073

Каталитические свойства оксидно-алюмокальциевых систем

I. Разложение озона

С. Н. Ткаченко, В. И. Демидюк, Л. А. Киреева, М. П. Попович, Е. З. Голосман 1076

Влияние размеров и *pVg* на ионную проводимость эмульсионных микрокристаллов бромида серебра кубического габитуса

Л. В. Колесников, И. А. Сергеева, В. Г. Караченцев 1079

Индукцированная геликоидальная смектика в нематических смесях с оптически активными добавками

В. Д. Паникарская, Л. Н. Лисецкий 1081

Кинетика и механизм гидразинолиза амида изоникотиновой кислоты на анионите АВ-17-8

С. А. Джумадуллаева, Л. К. Абуляисова, К. Х. Джумакаев 1083

Номер 6

Связь между молекулярной динамикой и кинетикой внутримолекулярных перегруппировок свободных радикалов

Р. Р. Рахимов, А. И. Прокофьев, Я. С. Лебедев 1093

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Теплопроводность водного раствора хлористого лития при высоких температурах

Р. И. Пепинов, Г. М. Гусейнов 1101

Расчет термодинамических свойств жидких оксидов гомологического ряда $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Д. К. Белащенко 1104

Теплоты образования и термодинамические характеристики карбонильных поверхностных комплексов

А. А. Давыдов, А. А. Ефремов, Ю. Д. Панкратьев 1110

Применение второго закона Коновалова и уравнения Клапейрона–Клаузиуса к псевдобинарным системам

О. К. Первухин 1114

Фазовые превращения в сплаве A_3BD_x , стимулированные примесью внедрения

З. А. Матысина 1118

Сольватация нафталина и его оксипроизводных в неводных средах <i>В. И. Смирнов, Е. В. Касторина, Г. А. Крестов, А. Я. Фридман</i>	1123
Вычисление удельной теплоемкости полимеров по их плотности и теплопроводности на основе феноменологической теории <i>П. П. Пугачевич, Ю. В. Зеленов, Т. Н. Кыштымова</i>	1127
Метод прогнозирования изменения теплоемкости конструкционных полимерных материалов по температурной зависимости теплопроводности <i>Ю. В. Зеленов, П. П. Пугачевич, Т. Н. Кыштымова</i>	1131
Вычисление удельной теплоемкости твердых полимеров по их плотности <i>Ю. В. Зеленов, П. П. Пугачевич, Т. Н. Кыштымова</i>	1134
Фазовое и изотопное равновесие протий–третий в водно-органических средах I. Фазовое равновесие <i>С. Г. Кательников, А. В. Хомуев</i>	1136
Фазовое и изотопное равновесие протий–третий в водно-органических средах II. Изотопное равновесие <i>С. Г. Кательников, А. В. Хомуев</i>	1140
Энтальпии образования некоторых спирисочлененных циклопропановых углеводов <i>В. А. Лукьянова, С. М. Пименова, В. П. Колесов, Т. С. Кузнецова, О. В. Кокорева, С. И. Кожушков, Н. С. Зефирова</i>	1145
Соотношение энергия–межъядерное расстояние для оксидов и фторидов титана. Новый полуэмпирический подход <i>С. П. Ионов, А. С. Алиханян, Г. Е. Суханова, В. В. Кириленко</i>	1149
Термодинамические свойства аморфных сплавов системы Co–Fe–Si–B <i>О. Я. Васильева, И. Б. Куценок, И. А. Томилин, В. А. Гейдерих</i>	1153
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ	
Окисление монооксида углерода на нанесенном никель-серебряном катализаторе <i>Л. М. Кужель, Р. А. Булгакова, Н. П. Соколова, И. И. Михаленко, В. Д. Ягдовский</i>	1156
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ	
Полярографическое определение констант комплексообразования и диссоциации <i>А. Э. Казаров, И. В. Слюсарь, В. Д. Безуглый</i>	1161
СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ	
Теоретическая оценка температур кипения хладонов с помощью топологической модели <i>Н. В. Витюк, В. Е. Кузьмин</i>	1164
Роль сетки Н-связей в реакциях переноса протона. Согласованный сдвиг протонов Н-связей во льду <i>А. Н. Исаев</i>	1168
Симметрические коэффициенты векторной связи для атомных нерутановских состояний в конфигурации d^N <i>А. В. Арбузников, Б. Н. Плахутин</i>	1173
Спектральные свойства кислородных соединений пентавалентного урана <i>Г. В. ИONOва, А. А. Киселева</i>	1177
ИК-спектральное изучение структурных гидроксильных групп декатионированных фожазитов <i>С. Э. Спиридонов, Н. А. Сыщикова, О. В. Крюков, М. Л. Павлов, С. Н. Хаджиев</i>	1181

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Осаждение покрытий разложением металлоценов

Л. М. Дягилева

1194

Применение теоретико-информационных индексов для описания теплот адсорбции галогенметанов на графитированной термической саже

В. В. Кутаров, Б. М. Кац

1199

Спектроскопическое исследование процесса формирования возбужденного межмолекулярного комплекса на поверхности аэросила при низких температурах

О. И. Якимова, Л. А. Быковская, С. Г. Куликов, А. М. Еременко, А. А. Чуйко

1201

Использование различных моделей растворов для расчета свойств поверхности бинарных металлических расплавов

В. П. Красин

1205

Спектральные параметры и термостабильность поверхностных формиатных соединений

А. А. Давыдов

1210

Ионообменные равновесия в системе фенилаланин–высокоосновный анионит

В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов, А. А. Загородний, О. И. Стукалов,
В. С. Тихомиров, М. В. Матвеева

1214

Проблема адекватности кинетических уравнений при описании внутридиффузионной двухкомпонентной динамики сорбции

А. С. Каменев

1218

Фронтальная динамика сорбции бинарных систем при смешаннодиффузионной кинетике

А. С. Каменев

1225

Особенности гидротермального модифицирования мелкопористого силикагеля водно-бутанольными смесями

В. В. Сидорчук, В. А. Тертых

1231

Селективная спектроскопия адсорбатов антрацена и N,N-диэтиланилина при 4.2 К

О. И. Якимова, Л. А. Быковская, С. Г. Куликов, А. М. Еременко, А. А. Чуйко

1234

Калориметрия сорбции галогенид-ионов на синтетическом активированном угле

А. А. Багреев, Ю. А. Тарасенко

1238

Адсорбция витамина B_6 на высокодисперсном кремнеземе

А. А. Свеженцова, Н. К. Давиденко, Н. Н. Власова, В. И. Богомаз

1242

Колебательный спектр и строение гидроксилсодержащих структур поверхности высокотемпературных модификаций оксида алюминия

В. И. Лыгин, И. С. Музыка, Л. А. Жукова, А. И. Кузнецов, Е. А. Рябенко

1246

Сорбционные свойства титаногелей

С. И. Печенюк, Е. В. Калинкина

1251

Калориметрическое и сорбционное изучение поглощения воды перфорированными мембранными материалами

Б. В. Гостев, В. Е. Островский

1255

Межфазная неустойчивость при абсорбции газа в слое жидкости

III. Хемокапиллярный и хемогравитационный эффекты

Л. М. Рабинович, А. Л. Струченко

1262

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О влиянии дзета-потенциала на характеристики капиллярного электрофореза <i>В. П. Андреев, Е. Е. Лисин</i>	1267
Спектры поглощения и люминесценции диметилтерефталата и полиэтилентерефталата <i>Р. Н. Нурмухаметов, Н. В. Рыжакова, Ю. Ю. Яковлев</i>	1271
Расчет времени продольной релаксации двухпротонной системы <i>Г. А. Козлов, А. Г. Козлов</i>	1276
Расчет времени продольной релаксации трехпротонной системы <i>Г. А. Козлов, А. Г. Козлов</i>	1280
Испарение в системе сферических капель <i>Э. М. Агрес</i>	1284

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Мультипольные взаимодействия и энтальпия сольватации <i>Б. Н. Соломонов, Ф. В. Чумаков, М. Д. Борисов</i>	1289
Термодинамические свойства поверхностного слоя двойных металлических расплавов меди с алюминием, кремнием и германием <i>В. И. Ниженко, Л. И. Флока, Г. П. Хиля</i>	1291
Применение полуэмпирических методов MNDO и PM3 для расчета колебательных частот в молекулах 1,2-дигалогенэтанов и их анион-радикалов <i>Э. Д. Герман, В. А. Тихомиров</i>	1293
Некоторые физические свойства льда Ih вблизи температуры плавления <i>Н. М. Гумен, Т. А. Золочевская</i>	1296
Потенциометрическое изучение клатратообразующего ионита <i>В. Л. Богатырев, О. В. Жучкова, Г. П. Вдовина</i>	1299
Активность ионов тяжелых металлов по отношению к оксигемоглобину человека при различной кислотности среды <i>А. Е. Мышкин, В. С. Коняева</i>	1302
Адсорбция ионов кадмия на мордените Закарпатья <i>З. Л. Буцко, В. И. Староста, Б. М. Ершов, Й. С. Балог</i>	1305
Формула Аррениуса и ее применение к активационным процессам стеклющихся систем <i>В. П. Петросян</i>	1308

Номер 7

Методы локального контроля электрических параметров в объеме диэлектриков <i>А. Г. Розно</i>	1317
Компьютерное исследование структуры и свойств некристаллических оксидов гомологического ряда MeO_2 <i>Д. К. Белащенко</i>	1330

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

К термодинамике растворимости симметричных халькогенидов никеля и кобальта <i>Г. В. Макаров, Н. Я. Воевода, В. В. Батраков, Т. В. Кудашева</i>	1338
Термодинамическая устойчивость фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ <i>Н. И. Мацкевич, Т. Л. Попова, В. А. Титов, В. С. Кравченко, В. П. Шабурова, О. Г. Потапова</i>	1342

Расчет стандартных энтальпий сольватации катионов на основе термодинамического цикла <i>А. И. Мишустин, В. Ф. Столыпин</i>	1345
Изобарная теплоемкость бинарных растворов <i>n</i> -бутилового и <i>n</i> -гексилового спиртов при высоких давлениях <i>Я. М. Назиев, М. М. Баширов, М. А. Талыбов</i>	1348
Термодинамические свойства сверхпроводников в системе Y–Ba–Cu–O I. Фаза $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ <i>Г. Ф. Воронин, С. А. Дегтярев</i>	1351
Термодинамические свойства сверхпроводников в системе Y–Ba–Cu–O II. Фазы $YBa_2Cu_4O_8$, $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$ и их равновесия с $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ <i>С. А. Дегтярев, Г. Ф. Воронин</i>	1355
Стандартные энтальпии образования кристаллических трийодидов эрбия и лютеция <i>М. Ю. Фуркалюк, В. Я. Леонидов, В. Ф. Горюшкин</i>	1361

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетические закономерности и механизм взаимодействия гидропероксида кумола со сверхоснованием диметилсульфоксид–щелочь <i>А. С. Лявинец, А. Ф. Чобан, К. А. Червинский</i>	1364
Титанотермическое контактное восстановление оксидов на железе и стали <i>Л. С. Киреев, В. П. Холодов, В. Н. Чиканов, В. В. Пешков</i>	1369
Условия возникновения пространственных структур при протекании бимолекулярной реакции <i>П. Е. Стрижак</i>	1373

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Изменение энтропии растворов электролитов при переходе в стандартное состояние <i>В. П. Васильев</i>	1377
Исследование структуры водного раствора бромида лития рентгенодифракционным методом <i>А. Х. Валеев, И. В. Шишкин, В. Н. Тростин</i>	1380
Гидродинамическая модель гидратации ионов II. Задача Стокса о стационарном обтекании заряженной сферы, погруженной в жидкость с переменной вязкостью <i>Ю. В. Гуриков</i>	1383
Термодинамические свойства растворов в <i>N</i> -метилпирролидоне III. Теплоемкость и объемные свойства растворов иодидов щелочных металлов <i>В. А. Василев, А. Н. Новиков</i>	1387
Термодинамические свойства растворов в <i>N</i> -метилпирролидоне IV. Стандартные значения парциальных мольных теплоемкостей и объемов ионов <i>В. А. Василев, А. Н. Новиков</i>	1391
Термодинамические свойства растворов в <i>N</i> -метилпирролидоне V. Термодинамические свойства и сольватация ионов <i>В. А. Василев, А. Н. Новиков</i>	1394
Диэлектрические свойства водных растворов полиэтиленгликолей с различными молекулярными массами <i>Т. А. Жиякова, О. Т. Николов, В. Я. Малеев</i>	1396
Структурные аспекты гидратации ионов лития в водных растворах электролитов <i>П. Р. Смирнов, В. Н. Тростин</i>	1401

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

О взаимодействии аксиально симметричных точечных дефектов в нематических жидких кристаллах <i>С. В. Кушнарев, Т. В. Кушнарева, В. К. Першин</i>	1406
Электронное строение ацетилацетоната кобальта(III) и его γ -галогензамещенных по данным рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии <i>О. Л. Щека, А. Ю. Устинов, В. Д. Юматов</i>	1409

Тонкая структура спектров флуоресценции тетрагидроксиантрахинона, адсорбированного на кремнеземах при низких температурах <i>Е. А. Гаспилов, К. В. Михайлова, А. М. Еременко, Н. П. Смирнова</i>	1413
Структурно-релаксационный механизм электропроводности кристаллов <i>А. Э. Масунов, О. П. Гладких, П. М. Зоркий</i>	1418

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

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

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

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

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

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

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Высокая растворимость углеводородов и эффекты ионного высаливания
в водной азотной кислоте
Е. С. Рудаков, А. И. Луцык, Г. Г. Гундилович 1528
- Частота валентного колебания иминной связи в ИК-спектре поглощения
производных фенилгидразона ацетофенона
Дж. А. Кереселидзе 1530
- Особенности взаимодействия мезогенных молекул
в смешанных ленгмюровских монослоях
Л. А. Батраченко, Л. Н. Лисецкий, В. В. Лях 1531
- Адсорбционные процессы на границе твердой и жидкой фаз
при осаждении глинистых суспензий
И. Ю. Никитина 1534
- Поверхностные свойства поляризованных кварцевых дисперсий
В. А. Матвиенко 1536
- Расчет энтропии кислорода, растворенного в ванадии
Р. Ф. Балабаева, И. А. Васильева 1539
- Точечные дефекты и испарение моноатомной пленки
М. М. Казымов, С. И. Машаров, А. А. Мехрабов 1541
- Гидратационные свойства катионообменных мембран, насыщенных аминокислотами
В. Ф. Селеменев, В. А. Шапошник, Т. В. Елисеева, Д. Л. Котова 1544
- Расчет магнитной восприимчивости пятивалентных соединений урана с октаэдрическим окружением
Г. В. Ионова 1548
- Обобщение критерия устойчивости для нестационарных режимов
химической реакции в неподвижной среде
Д. Б. Чайванов 1550
- Альтернативный способ оценки предельных значений коэффициентов активности
органических соединений в водных растворах
Э. М. Азрес 1552
- Энтальпии сгорания и образования 6-хлорбензоксазолона-2 и этилового эфира
2-[4(6-хлорбензоксазол-2-окси)фенокси]пропионовой кислоты
Т. И. Громова, С. В. Рудакова 1554

Одномерная решеточная модель адсорбции из бинарного раствора <i>В. В. Ягов, А. А. Лопаткин</i>	1557
Изменение физико-химических свойств водных растворов под влиянием электромагнитного поля <i>В. И. Лесин, А. Г. Дюнин, А. Я. Хавкин</i>	1561
О поглощении жидкости бипористой средой <i>П. П. Золотарев</i>	1563
Адсорбция поливинилхлорида из различных растворителей на твердой поверхности <i>И. С. Родзивилова, Г. П. Овчинникова, Н. Н. Бух, М. Н. Рахлевская</i>	1565

ХРОНИКА

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

Номер 8

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Растворимость халькогенидов железа(II) в воде по термодинамическим данным <i>Г. В. Макаров, Н. Я. Воевода, В. В. Батраков, Т. В. Кудашева</i>	1573
Теплоемкость Cu_3AsS_3 в интервале 3 - 300 К <i>С. М. Толкачев, В. Б. Злоказов, Л. Я. Кобелев, Н. В. Мельникова</i>	1577
Термодинамические характеристики графитоподобных модификаций нитрида бора в диапазоне 300 - 1700 К <i>В. Л. Соложенко</i>	1580
Термодинамическое моделирование области несмешиваемости жидких растворов в системе серебро–сера с использованием модели Хоха–Арпсхофена <i>В. М. Глазов, Л. М. Павлова, Г. К. Мамбетерзина</i>	1583
Замкнутая бинодаль с двумя конечными критическими точками в тройных системах жидкость–жидкость–пар <i>А. Н. Горбунов</i>	1589
Стандартная энтальпия образования Y_2BaCuO_5 <i>А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Н. В. Зайцева, Ю. Я. Сколис, Л. А. Тифлова, О. В. Болталини, М. А. Быков</i>	1593
Термодинамика разбавленных растворов сульфо- и карбоксипроизводных фталоцианинов меди <i>В. С. Кузнецов, Н. В. Усольцева, В. В. Быкова, Ю. Г. Василисков, Г. А. Ананьева</i>	1597

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Свойства катализаторов на основе купратов металлов <i>Л. Форни, Ч. Олива, Ф. П. Ватти, Н. А. Симицына, С. В. Сорочкин, А. В. Моев, А. В. Вишняков</i>	1600
Кинетика термического разложения гексакарбониллов хрома и молибдена <i>А. К. Баев</i>	1607

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Определение свободной энергии специфического взаимодействия органических неэлектролитов в водных мицеллярных растворах ионогенных поверхностно-активных веществ <i>Д. А. Суслов, Б. Н. Соломонов</i>	1611
Вращательное движение молекул воды в гидратных оболочках ионов и широкополосные диэлектрические спектры растворов электролитов <i>А. К. Лященко, Т. А. Новскова, А. С. Лилеев, А. Ю. Засецкий, В. И. Гайдук</i>	1615

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Объемные свойства некоторых жидких кристаллов с межмолекулярными Н-связями
В. В. Александрийский, В. А. Бурмистров, О. И. Койфман 1623
- Структура межфазного слоя глицерин/неполярная жидкость:
влияние экспериментальных условий
В. А. Зубков 1626
- Влияние ориентационных межмолекулярных колебаний
на скорость переноса атомов водорода от флуорена к акридину
Л. И. Трахтенберг, В. Ш. Фломенблит 1631
- Внутримолекулярная динамика и спектры:
применение метода Хеллера к N-уровневым системам
А. А. Грановский, В. Б. Павлов-Веревкин 1635
- Реакции окисления атомов и кластеров свинца в аргоновых матрицах
Л. В. Серебренников, Г. В. Чертихин 1639
- ИК-спектры системы Ga + SO₂, изолированной в аргоновых матрицах
Г. В. Чертихин, А. В. Зайцевский, Л. В. Серебренников 1642
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Свойства поверхностей {001} кристалла с примитивной кубической решеткой
В. И. Зубов, Ж. Д. Базирувиха, И. В. Мамонтов 1645
- Влияние солей на ионизацию индикаторов в слое штерна катионных мицелл
Н. О. Мчедлов-Петросян, Л. П. Логинова, В. Н. Клещевникова 1649
- Влияние кислотности среды на адсорбцию органических веществ
из водных растворов угольными волокнами
И. В. Шевелева, А. В. Войт, Н. В. Зрянина 1654
- Адсорбция изомеров нитрофенола из трехкомпонентных растворов
на гидроксिलированном силикагеле
С. Н. Ланин, Ю. С. Никитин, Е. В. Сыроватская 1658
- Люминесценция органических красителей,
адсорбированных на поверхности модифицированных пленок диоксида титана
Н. И. Кунцевич, В. П. Порошков, Е. И. Василевская 1665
- Гетерогенная хемилюминесценция. Механизмы возбуждения
- I. Атомный зонд для диагностики адсорбированных атомов
В. П. Гранкин, Н. Д. Гранкина, В. В. Стыров 1669
- Полислоная адсорбция на плоской неоднородной поверхности
Ю. К. Товбин, Е. В. Вотяков 1674
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Газохроматографическое исследование влияния температуры на удерживание
и теплоты адсорбции кислородсодержащих органических соединений на кремнеземе
Е. Ю. Кокунова, С. Н. Ланин, Ю. С. Никитин, Н. К. Шония 1680

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Моделирование квазиравновесного разряда положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора в условиях постоянной концентрации кислоты на поверхности раздела электрод/раствор электролита

М. Г. Руденко

1687

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Исследование бессолевого раствора полирибогуаниловой кислоты методом кондуктометрии

А. Г. Козлов, О. В. Давыдова, С. И. Каргов

1692

Кондуктометрическое исследование растворов полирибогуаниловой кислоты при низкой концентрации поддерживающего электролита. Сравнение подходов Винка и Маннинга

А. Г. Козлов, О. В. Давыдова, С. И. Каргов

1697

Изучение влияния эмульсий перфторуглеродов на некоторые биофизические параметры крови методом многократного рассеяния

И. Н. Кузнецова, Т. В. Олейник, А. Я. Хайруллина

1701

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние природы аниона на строение аминокарбоксильных ионитных комплексов железа(III) в сульфатной и хромовокислой среде

О. Ф. Стоянова, А. Л. Шварц

1704

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Предпочтительная сольватация катионов лития в смешанном растворителе диметилсульфоксид–диглим

А. И. Мишустин

1708

Строение и каталитические свойства катионита КУ-2-8 в аммониевых формах

К. Х. Джумакаев, И. И. Май, Н. С. Бекова, Е. Х. Махметов

1711

Исследование процессов комплексообразования в системе метилэтилкетон–хлороформ методом ЯМР-спектроскопии

Е. Ю. Куликова, А. Н. Петров, А. В. Сидорычева, Г. А. Альпер

1714

Неравновесный статистический оператор Д. Н. Зубарева для межфазовой области раздела: некоторые уточнения

Э. В. Вейцман

1716

Сольватация эфира 18-краун-6 в ацетонитриле, метаноле и воде

А. В. Зубынин, В. П. Баранников, А. И. Вьюгин, Г. А. Крестов

1718

Низкотемпературная теплоемкость феррограната диспрозия

Т. Б. Мирианашвили, В. С. Варазашвили, К. М. Гавричев, М. С. Царахов, Д. Ш. Цагарейшвили

1721

Инициированное зародышеобразование в перегретых бензоле и растворе бензол–паратерфенил в поле γ -излучения

Н. Н. Данилов

1723

Исследование адсорбции фенола и метанола на цеолите HZSM-5 методом ИК-спектроскопии <i>И. Ю. Пономаренко, Е. А. Паукишис, Л. М. Коваль</i>	1726
Теплоемкость дисульфида рения в интервале 360 - 510 К <i>А. С. Малкова, А. С. Болатбекова, А. С. Пашилкин, Х. А. Альжанова</i>	1729
Теплоемкость и термодинамические свойства Y_2O_3 в интервале 14 - 300 К <i>К. С. Гавричев, В. Е. Горбунов, Л. Н. Голушина, Г. Е. Никифорова, Г. А. Тотрова, И. С. Шаплыгин</i>	1731
Стандартные химические потенциалы фторид-анионов в неводных растворах <i>А. И. Мишустин</i>	1734
О влиянии примесей железа в катализаторах пиролиза бензина на селективность процесса <i>Е. М. Рудык, М. В. Вишнецкая, А. Ю. Логинов</i>	1737
Катион-радикальные механизмы каталитических превращений углеводородов. Крекинг алканов <i>М. В. Вишнецкая, Б. В. Романовский</i>	1740

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Коррекция сигнала теплопроводящего калориметра <i>А. А. Иванюк</i>	1743
---	------

ДИСКУССИИ

К вопросу о предельной эффективности термохимического преобразования лучистой энергии в работу <i>Н. Д. Гудков</i>	1746
Квазистатическая сдвиговая упругость вязких жидкостей <i>У. Б. Базарон</i>	1752

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Принципы фликкер-шумовой спектроскопии <i>С. Ф. Тимашев</i>	1755
--	------

ХРОНИКА

Виктор Петрович Колесов (К 70-летию со дня рождения)	1757
Владислав Ильдифонсович Шимулис (К 60-летию со дня рождения)	1758

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу "Состояние и перспективы изучения явлений переноса" <i>Н. Х. Зимица</i>	1759
--	------

Номер 9

Количественное описание термодинамических свойств индивидуальных и смешанных растворов сильных электролитов в различных растворителях и широком интервале концентраций <i>Е. М. Кузнецова</i>	1765
---	------

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия растворения $CuCl_2$ в смешанных водно-диметилсульфоксидных растворителях <i>С. В. Михеев, В. А. Шарнин, В. А. Шорманов</i>	1776
---	------

Природа бинарных азеотропов и аналитическое описание диаграмм их кипения <i>М. В. Васильев</i>	1779
Температурная зависимость вязкости расплавленного B_2O_3 , содержащего CoO, NiO или MoO_3 <i>И. Ю. Никитина, С. М. Балакин, Ю. П. Никитин, Н. А. Зайцева</i>	1784

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Выбор концентрационной шкалы и стандартного состояния при изучении равновесий в водных растворах электролитов <i>М. А. Рязанов</i>	1787
Диссоциация α -аминокислот в растворителе вода–диоксан <i>Л. В. Курицын, Н. В. Калинина</i>	1791
Объемные свойства водных растворов хлорида бария в зависимости от температуры, давления и концентрации <i>А. Н. Баранов, С. Л. Любимов, Б. Р. Чурагулов</i>	1794

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

О координационных свойствах 2,7,12,17-тетрасульфокислоты тетраазапорфина <i>С. В. Тимофеева, О. Г. Хелевина, Б. Д. Березин</i>	1798
О максимальной прочности химической связи в ряду тугоплавких соединений переходных металлов со структурой типа NaCl <i>В. П. Жуков, Н. И. Медведева, Г. П. Швейкин</i>	1802
Локализация, энергетические свойства и зарядовое состояние катионов в активных центрах перфторированных мембран типов Nafion и Flemion. Квантово-химические результаты <i>И. К. Воронцова, И. Д. Михейкин</i>	1805
Четыре ‘гравильные’ формы периодической системы химических элементов <i>Г. Г. Филиппов, А. И. Горбунов</i>	1809
Изменения лиомезоструктуры при ионном модифицировании <i>Е. В. Попов, Е. В. Кононенко</i>	1813
Структура гидратированных комплексов однозарядных ионов и массоперенос воды в сульфокатионообменниках по данным ядерного магнитного резонанса <i>Г. К. Салдадзе, Р. И. Тагирова, В. И. Волков, С. А. Чижанов</i>	1818
Спектры и конформационный анализ молекул ацетальдегида, пропаналя, 2-метилпропаналя и 2,2-диметилпропаналя в возбужденных (S_1) электронных состояниях <i>И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев</i>	1822
Вибронный спектр $S_1 \leftarrow S_0$ и структура молекулы 2,2-диметилпропаналя в S_1 -состоянии <i>Н. Н. Яковлев, И. А. Годунов</i>	1826
Исследование природы стабильных радикалов в гуминовых кислотах методами ЭПР и механоактивации <i>Д. С. Типикин, Г. Г. Лазарев, В. А. Жорин, Я. С. Лебедев</i>	1834

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Кинетика адсорбции восстановительных газов на двухфазной поверхности оксидов железа <i>А. Г. Захаров</i>	1839
Адсорбция и каталитическая активность платины на волокне ВИОН <i>Л. Е. Горленко, Г. И. Емельянова, М. П. Зверев, Т. С. Лазарева, Б. Н. Тарасевич</i>	1843
Расчет изотермы сорбции электролита из динамических выходных кривых путем решения обратной задачи динамики сорбции <i>Л. Р. Парбузина, А. В. Чанов, В. И. Горшков, А. М. Денисов, О. Т. Гавлина</i>	1848
Исследование бинарных гидроксидов никеля(II)–железа(III) методом оже-электронной спектроскопии <i>А. А. Камнев, А. А. Смехнов</i>	1851

Определение фрактальной размерности ионообменных волокон по данным адсорбционного эксперимента <i>В. В. Кутаров, Б. М. Кац</i>	1854
О проявлении интермиттанса в некоторых поверхностных явлениях в полупроводниках <i>В. Ф. Киселев, И. В. Крылова, А. В. Петров, И. Г. Стоянова, С. Ф. Тимашев</i>	1857

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматографические свойства углеродных сорбентов <i>Н. А. Эльтекова</i>	1862
Разделение редкоземельных элементов хроматографическим методом с использованием конкурирующего иона кадмия <i>О. В. Харитонов, Э. А. Чувелева, Л. А. Фирсова</i>	1866
Особенности взаимодействия органических кислот с экстрагентами аминного характера <i>В. В. Егоров, Л. В. Колешко</i>	1869

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Моделирование зависимости емкости свинцового аккумулятора от плотности тока разряда в квазиравновесном приближении <i>М. Г. Руденко</i>	1873
--	------

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотохимическая устойчивость тетраазапорфиринов <i>О. Г. Хелевина, Н. В. Чижова, Б. Д. Березин</i>	1877
Фотофизические свойства возбужденного состояния C_{70} . Пикосекундный лазерный фотолиз <i>И. В. Васильев, В. А. Надточенко, Н. Н. Денисов, А. С. Лобач, А. П. Моравский</i>	1880

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Взаимодействие частиц эмульсий перфторуглеродов с сывороткой крови <i>И. Н. Кузнецова, Н. Ш. Гохман, Ю. В. Лаврова</i>	1884
Прямая регистрация и изучение динамики образования свободных радикалов в клетках эпителия хрусталика и его клеточных компонентах, подвергнутых ультрафиолетовому облучению <i>Янкянг Шао, Емин Ху, Ке Ву, Янпо Конг</i>	1889

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Температурная зависимость работы выхода электрона натрия в твердом и жидком состояниях <i>Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Архестов, Х. Б. Хоконов</i>	1892
Кинетика процессов в гетерогенных системах благородный газ–полимер и свойства получаемых пленок <i>В. В. Зайцев, Н. В. Каледенкова</i>	1896
Протонная кислотность оксидов переходных элементов <i>А. А. Давыдов</i>	1900
Полярность молекул фенилацильных эфиров ряда карбоновых кислот по данным эффекта Керра <i>Е. И. Рюмцев, Н. П. Евлампиева, Э. Г. Митрохина, С. И. Торгова, Л. А. Карамышева</i>	1907

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Оценка давления насыщенного пара ароматических соединений <i>Н. Н. Андреев, Ю. И. Кузнецов</i>	1912
Критерии реализации режимов движения хроматографической зоны для случая внутридиффузионной кинетики межфазного массообмена <i>Ю. Я. Лебедев</i>	1915
Иницированное γ -излучением вскипание перегретых жидкостей <i>Н. Н. Данилов, Е. Н. Синицын</i>	1918

Устойчивость критического состояния и асимптотическое поведение термодинамических величин <i>Е. Д. Солдатова</i>	1921
Аппроксимирующее выражение для решения уравнения диффузии в шар <i>Ю. П. Знаменский</i>	1924
Окислительно-восстановительные процессы при неблагоприятной разности стандартных потенциалов <i>С. А. Ключев</i>	1926
Электронная структура β -замещенных <i>трис</i> -ацетилацетоната хрома <i>А. Ю. Устинов, В. И. Вовна</i>	1929
Катион-радикальные механизмы каталитических превращений ароматических углеводов <i>М. В. Вишнецкая, В. Б. Романовский</i>	1932
Катион-радикальные механизмы каталитических превращений углеводов. Изомеризация алканов <i>М. В. Вишнецкая, В. Б. Романовский</i>	1935
Механизм молекулярного гидрогалогенирования олефинов <i>В. В. Смирнов, В. В. Орлов, В. М. Мамаев</i>	1938
Самодиффузия противоионов Li^+ и молекул воды в макропористых сульфокатионитах КУ-23 по данным импульсного ядерного магнитного резонанса <i>Г. К. Салдадзе, Р. И. Тагирова, В. И. Волков, С. А. Чижанов</i>	1941
Оценка концентраций растворителя в растворах формальдегида при различных температурах <i>М. М. Силаев</i>	1944
Термохимия растворов иодида натрия в водных смесях этиленгликоля <i>А. П. Керн, В. В. Александров, И. В. Довгопол</i>	1945
Стандартная энтальпия образования кристаллического трииодида тербия <i>М. Ю. Фуркалюк, В. Я. Леонидов, В. Ф. Горюшкин</i>	1947
Термическая энтропия изопентана, адсорбированного на цеолите NaX <i>А. А. Лопаткин, В. В. Ягов</i>	1950

ХРОНИКА

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

Номер 10

К 75-летию Карповского института <i>А. П. Симонов</i>	1957
--	------

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамика малых кластеров <i>Д. И. Жуховицкий</i>	1962
Протолитическое равновесие в водных растворах гидразида <i>n</i> -хлорбензойной кислоты <i>В. П. Васильев, В. Ю. Фролов, Б. Ибрагим</i>	1966
Электронная составляющая энтропии плавления полупроводников <i>А. Р. Регель, В. М. Глазов</i>	1969
Термодинамические свойства В- и С-модификаций полутораоксида европия <i>Сухушина И. С., Васильева И. А., Дашков С. Б.</i>	1976
Оценка давления насыщенного пара ароматических соединений <i>Н. Н. Андреев, Ю. И. Кузнецов</i>	1979
Термодинамические свойства систем гексакарбонила подгруппы хрома – пентакарбонил железа <i>А. К. Баев</i>	1983

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

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

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

1987

Формирование различных состояний железа в феррисиликатах

II. Влияние термопаровой 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

С. В. Кертман, Ю. А. Лейкин, Г. М. Тимирязева, Г. М. Кертман

2001

Адсорбционные свойства полимерных адсорбентов полисорба-1, тепасорба-15 и тенакса-GC

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

2005

Адсорбция противоопухолевого антибиотика адриамицина на высокодисперсном кремнеземе

*Н. Н. Власова, Н. К. Давиденко, В. А. Бидзиля,
Л. П. Головкова, А. А. Свеженцова, В. И. Богомаз*

2010

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Циркуляционная сверхкритическая флюидная хроматография

В. П. Чижков, Н. В. Варивончик

2014

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

“Цепные” топологические индексы для решения прямой и обратной задач “структура–свойство”

Н. В. Витюк

2019

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Физико-химические свойства сегнетоэлектрического жидкого кристалла,
индуцированного производными 1-ментона

А. Р. Имамалиев, М. Г. Наджафова, Д. Ф. Алиев

2023

Исследование адсорбции аммиака и пропилена
на поверхности Fe–Sb-оксидного катализатора методом инфракрасной спектроскопии

А. А. Давыдов, Т. А. Гордымова

2025

Кинетические закономерности сорбции молекулярного кислорода
катодно активированным синтетическим углем

С. В. Садов, Н. В. Соцкая, Т. А. Кравченко

2027

Термодинамическое моделирование образования
2,3,7,8-тетрахлордibenzo-*p*-диоксина в процессах горения

Л. В. Гурвич, О. В. Дорофеева, В. С. Иорши

2030

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДСОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматографические свойства капиллярных колонок с адсорбционным слоем сульфата бария, модифицированного полимерами разной природы <i>С. А. Ненайденко, Л. Д. Белякова, О. Г. Ларионов, В. Р. Алишоев, В. Г. Березкин</i>	2033
Влияние структуры алкильных групп молекулы сорбата на его газохроматографическое удерживание <i>В. А. Герасименко, В. М. Набивач</i>	2038
Хроматографические свойства трафитированной термической сажи, модифицированной монослоем жидкокристаллического бис(гексилоксибензилиден)фенилендиамин <i>В. И. Назарова, К. Д. Щербакова, О. А. Щербакова</i>	2041
Подвижность адсорбированных молекул органических веществ на ионном адсорбенте – сульфате бария <i>С. А. Резников, Л. Д. Белякова</i>	2047
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. Кабулов, 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
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. Искакова, Ж. Н. Есенгулов, А. Г. Сармурзина, Е. В. Лунина</i>	2092
Оценка распределения углерода в углерод-минеральных адсорбентах и закоксованных катализаторах <i>В. Б. Фенелонов, Л. Г. Оккель</i>	2095
Влияние дегидроксилирования и триметилсилилирования 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. Шепеленко, 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	2108
<i>Н. П. Соколова</i>	
Хемосорбционные свойства адсорбентов на основе кобальта, родия, иридия	2111
<i>Е. Н. Лужкова, Н. П. Соколова</i>	
Твердофазное гидросилилирование в синтезе поверхностных соединений со связью Si–C	2116
<i>В. А. Тертых, Л. А. Белякова</i>	
Исследование диффузии молекул воды в мембранах типа нафийон методом молекулярной динамики	2122
<i>Ю. К. Товбин, Ю. А. Дьяков, Н. Ф. Васютин</i>	
Концентрационные зависимости коэффициента диффузии молекул в неоднородных пористых сорбентах	2126
<i>Ю. К. Товбин, Е. В. Вотяков</i>	
Концентрация структурных гидроксидов в монтмориллонитовых глинах	2132
<i>А. А. Агзамходжаев, Э. А. Арипов</i>	
Адсорбция паров бензола на термообработанном монтмориллоните с полигидроксикатионами алюминия	2134
<i>С. З. Муминов, Д. Б. Гулямова, Э. А. Арипов</i>	
Межфазные характеристики лиофобных капиллярных систем	2136
<i>В. Ю. Гусев</i>	
Применение асимптотического уравнения динамики сорбции для расчета поглощения хлорид-ионов высокоосновным анионитом при неполной регенерации	2140
<i>Г. В. Славинская</i>	

Номер 11

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Влияние дисперсности частиц на критическую температуру расслоения в системах из несмешивающихся компонентов	2149
<i>В. П. Красин, Ю. Н. Блазук</i>	
Теплоемкость эрбия в интервале 5 - 300 К	2153
<i>Г. А. Березовский, Л. А. Боярский, Г. С. Бурханов, А. М. Казаков, Н. Б. Кольчугина, И. Е. Пауков, О. Д. Чистяков</i>	

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

О кинетике реакции газообразного гексафторида урана с хлористым водородом	2157
<i>А. Н. Езубченко, А. И. Илюхин, А. В. Мерзляков</i>	
Каталитическое окисление лейкооснований молекулярным кислородом в нейтральных водных средах	2160
I. Кинетические закономерности	
<i>В. Г. Исак, А. Я. Сычев, Л. И. Бударин, М. Л. Казакевич, Л. Б. Возиян, С. Г. Левицкий, Ф. Зухер</i>	
Каталитическое окисление лейкооснований молекулярным кислородом в нейтральных водных средах	2164
II. Механизм реакции	
<i>В. Г. Исак, А. Я. Сычев, Л. И. Бударин, М. Л. Бударин, М. Л. Казакевич, Л. Б. Возиян, А. П. Филипов, С. Г. Левицкий</i>	
Особенности переноса электрона в оксидных катализаторах	2168
II. Адсорбированные ион-радикалы на поверхности катализаторов PdY_2O_3 и PdLa_2O_3	
<i>И. Н. Филимонов, И. А. Иконников, А. Ю. Логинов</i>	

Состояние поверхности катализаторов M/Y_2O_3 и M/La_2O_3 ($M = Ni, Pd$) по данным инфракрасной спектроскопии	2175
<i>И. Н. Филимонов, А. Ю. Логинов</i>	
О кинетике гетерогенных химических реакций в атмосфере	2181
<i>С. Ф. Тимашев</i>	
Дегидрирование циклогексанола с удалением водорода через мембранный катализатор	2185
<i>Н. Л. Басов, В. М. Грязнов, М. М. Ермилова</i>	

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Спектроскопическое исследование сольватации карбазола в бинарных растворителях	2190
<i>В. В. Некрасов, Л. В. Волкова</i>	
Диэлектрические свойства бесконечно разбавленных растворов	2193
<i>А. А. Потапов</i>	
Затвердевание переохлажденных эвтектических расплавов	2199
<i>В. И. Псарев</i>	
Влияние состава растворителя вода–диметилсульфоксид на константу диссоциации глицина	2202
<i>В. А. Исаева, С. Ф. Леденков, В. А. Шарнин, В. А. Шорманов</i>	

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Три эквивалентные градиентные линии пути инверсии молекулы PF_3	2205
<i>Р. М. Миняев</i>	
Квантово-химическое исследование взаимодействия многоатомных анионов с молекулой ацетонитрила и ее комплексами cLi^+ и Na^+	2210
<i>И. С. Перельгин, С. А. Шадохин, М. М. Карнасс</i>	
Оценивание потенциала молекулярного взаимодействия методом регуляризации	
III. Взаимодействие атомов аргона, криптона и ксенона	2214
<i>В. И. Шимулис, Дж. Л. Ратнасекера, Л. В. Сальников</i>	
Термическая поляризация спинов и знаки констант спин-спинового взаимодействия в радикальных парах	2220
<i>С. Д. Чемерисов, Д. С. Типикин, О. Я. Гринберг, Я. С. Лебедев</i>	

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Численный анализ энергетической неоднородности комплексообразующих кремнезёмов	2224
<i>Ю. В. Холин, С. А. Мерный</i>	
Связь между двумя моделями сорбции химически модифицированными кремнезёмами	2229
<i>Ю. В. Холин, С. А. Мерный</i>	
Планарные сорбирующие материалы из базальтового волокна	
IV. Волновые режимы динамики сорбции в неоднородном слое сорбента	2232
<i>М. С. Сафонов, В. К. Бельнов, Н. М. Воскресенский</i>	
Ассоциация $Pd-(n\text{-сульфофенил})\text{этиопорфирина}$ и тетра(4-N-метилпиридил)порфина в жидких растворах	2238
<i>В. В. Сапунов, Г. Д. Егорова</i>	

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Об особенностях проницаемости аммиака через перфторированную сульфокатионитовую мембрану в ионной Cu_2 -форме	2242
<i>С. А. Чижанов, В. В. Валуев, А. В. Воробев, В. И. Волков</i>	

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Влияние перемешивания на фотоиндуцированный кинетический фазовый переход в реакции Бриггса–Раушера в условиях непроточного реактора

В. К. Ванаг, А. О. Айт

2246

Анализ анизотропии спектров ЭПР с учетом эффектов фотоселекции и фотоориентации

А. Х. Воробьев

2253

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О прогнозировании величин температур кипения органических соединений на базе принципа линейности свободных энергий

Н. Н. Андреев, Ю. И. Кузнецов, Т. В. Беликова

2258

Обобщенный закон фильтрования

О. Л. Брук

2264

Изучение миграции катионов в полимерно-солевых композициях на основе поливинилового спирта

*А. А. Остроушко, М. В. Слинкина, Л. И. Волосенцева,
И. П. Остроушко, Н. В. Миронова, Д. А. Пименов*

2267

Радиационные и энергетические характеристики двухтомных молекул (банк данных)

Л. А. Кузнецова, Е. А. Пазюк, А. В. Столяров

2271

Зависимость давления Лапласа от кривизны выпуклого мениска в узких несмачиваемых капиллярах

Е. Н. Бродская, Е. М. Пиотровская

2275

О температуре Дебая кубического бинарного ионного кристалла

М. Н. Магомедов

2280

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Ядерная магнитная релаксация алканов

Г. А. Козлов, А. Г. Козлов

2287

Термодинамические свойства некоторых кетонов в интервале температур 273 - 473 К и давлений 0.1 - 156.8 МПа

В. А. Атоян

2288

Закономерности сорбции ионов кадмия из растворов азотной и серной кислот на ионитах

М. Х. Умаррахунов, У. А. Мухамедгалиева, Н. У. Ризаев

2292

Термодинамика взаимодействия катионов двухвалентных металлов с азотфосфорсодержащими поликомплексонами

А. Н. Амелин, Л. П. Ряскова, В. М. Перельгин, В. М. Балакин

2294

Кристаллизация переохлажденных соединений A^3B^5

В. А. Елюхин, Л. П. Сорокина, Ю. П. Хапачев

2297

Определение изопиестических концентраций электролитов экстраполяцией в область пересыщенных растворов

Д. А. Денисов, Ю. Г. Фролов

2299

Термодинамика критического состояния

Е. Д. Солдатова

2302

Изменение энтальпии при переходе ионов Tb^{4+} , Am^{4+} и Pu^{4+} из кубической в октаэдрическую координацию в кислородном окружении

Л. А. Резницкий

2306

Расчет стандартных энтропий сольватации катионов на основе термодинамического цикла

А. И. Мишустин, В. Ф. Столыпин

2307

Разделение изотопов лития и кальция при химическом изотопном обмене в экстракционных системах с фосфорилсодержащими поддандами <i>А. В. Левкин, С. В. Бондарева, В. Е. Баулин, В. И. Жилов, А. Ю. Цивадзе</i>	2309
Селективный перенос одно- и двухвалентных катионов в мембранах из сульфатсодержащих ароматических полиамидов <i>Ю. Э. Кириш, И. М. Малкина, Ю. А. Федотов, С. Ф. Тимашев</i>	2312

ДИСКУССИИ

О применимости метода слоя конечной толщины для описания адсорбции на твердых поверхностях <i>А. А. Лопаткин</i>	2315
Комментарий к статье Н. Д. Гудкова “К вопросу о предельной эффективности преобразования лучистой энергии в работу” <i>В. М. Пармон</i>	2321
К описанию изотермы полислойной адсорбции <i>Г. Л. Аранович</i>	2323
Полислойная адсорбция и аппроксимационные изотермы <i>Ю. К. Товбин</i>	2325

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДсорбЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

Селективность восстановительной сорбции благородных металлов активными углями <i>Ю. А. Тарасенко, А. А. Багреев, В. В. Яценко</i>	2328
Восстановительная сорбция как метод раздельного выделения металлов из растворов <i>Ю. А. Тарасенко, Г. В. Резник, А. А. Багреев, А. А. Лысенко</i>	2333

ХРОНИКА

Михаил Михайлович Дубинин (1901 - 1993)	2336
---	------

Номер 12

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Математическое моделирование химических равновесий в прототипах биологических сред <i>В. А. Дуров, Б. Д. Бурсулая, А. И. Новиков, Т. А. Матковская</i>	2339
Энтальпии образования водородных связей замещенных ацетиленов с основаниями <i>А. А. Столов, С. В. Изосимова, В. А. Бреус, С. А. Неклюдов, Б. Н. Соломонов</i>	2345
Термодинамическое моделирование области несмешиваемости жидких растворов в системе свинец-сера <i>В. М. Глазов, Л. М. Павлова, Г. К. Мамбетерзина</i>	2348
Термодинамические характеристики бинарных смесей амидов с ацетонитрилом <i>М. В. Куликов, А. М. Колкер, Ал. Г. Крестов</i>	2354
Влияние кулоновского взаимодействия на структуру и свойства некристаллических систем <i>Д. К. Белащенко</i>	2359
Моделирование структуры и расчет термодинамических свойств некристаллических систем при использовании гибридных пар потенциалов <i>Д. К. Белащенко</i>	2366
Равновесие критической фазы с паром в трехкомпонентных системах <i>А. Н. Горбунов</i>	2375
Энергии изменения координации катионов в оксидах и сульфидах <i>Л. А. Резницкий</i>	2379
Оценка свободных энергий гидратации и сольватации органических неэлектролитов <i>С. М. Леицев, И. В. Мельситова, В. И. Онищук</i>	2383

Термодинамические параметры конформационных равновесий <i>транс</i> -1,2-дихлорциклогексана и 1,2-бромфторэтана в растворах и полимерных матрицах А. А. Столов, Д. И. Камалова, С. А. Смирнов, Д. Г. Гладиков, А. Б. Ремизов	2388
Условия термодинамической устойчивости сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ С. А. Дегтярев, Г. Ф. Воронин	2393
Термодинамические свойства смесей гексакарбониллов хрома и вольфрама А. К. Баев	2399
О термодинамическом подходе к выводу уравнения состояния вещества	
I. Термодинамические потенциалы и уравнения состояния В. В. Бондаренко	2403
О термодинамическом подходе к выводу уравнения состояния вещества	
II. Вычисление сжимаемости В. В. Бондаренко	2406
Стандартная энтальпия образования трихлорида гадолиния Д. М. Лаптев, Т. В. Киселева, В. В. Васильев, Д. И. Ощепков	2410

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Гидрирование фенола в циклогексанон на мембранных катализаторах Н. Л. Басов, В. М. Грязнов, М. М. Ермилова	2413
Оценка энергий диссоциации C–H-связей в углеводородах по кинетическим данным Е. Т. Денисов	2416

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Анализ необменной сорбции электролитов ионообменными мембранами с помощью микрогетерогенной модели В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко, О. Н. Костенко, Л. Ф. Ельникова	2423
Изучение химии поверхности аминсилохромов методами газовой хроматографии и ИК-спектроскопии В. Я. Давыдов, Т. М. Рощина, Н. М. Хрусталева, А. А. Мандругин	2428
Кинетика сорбции серебра(I) волокнистым сорбентом нитрон S-3 В. Э. Краков, Е. Я. Калонтарова, Л. С. Бобрицкая, Г. Н. Никитина	2433
Влияние термической дегидратации гидроксисилиевого монтмориллонита на адсорбцию <i>n</i> -гексана и бензола С. З. Муминов, Д. Б. Гулямова, Э. А. Арипов	2436
Изменение поверхностных свойств слоев из полиметилметакрилата в плазме тлеющего разряда Н. В. Каледенкова, В. В. Зайцев	2439
Состояние поверхности пленочных TiO_2 -электродов, модифицированных частицами серебра В. С. Гурин, В. П. Порошков, К. Н. Каспаров, Е. А. Тявловская, Н. И. Кунцевич	2442
Исследование взаимодействия хлорбензолов с поверхностью SiO методом ИК-спектроскопии А. А. Давыдов	2447
Влияние кислотности на окислительно-восстановительный потенциал рН-независимой редокс-пары, иммобилизованной на кремнеземе Н. А. Липковская, А. Г. Кольчинский, С. С. Сильченко, А. А. Чуйко	2452
Химические реакции на поверхности дисперсного кремнезема при газофазном модифицировании парами MoOCl_4 Ю. В. Плюто, А. А. Гоменюк, И. В. Бабич, А. А. Чуйко	2455

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Влияние растворителя на фотопротонирование кумарина 102 С. И. Дружинин, Б. Д. Бурсулая, Б. М. Ужинов	2459
---	------

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Строение и бионезэквивалентность полиморфных форм метилурацила Н. Б. Леонидов, П. М. Зоркий, А. Э. Масунов, О. П. Гладких, В. К. Бельский, А. В. Дзябченко, С. А. Иванов	2464
--	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Динамика комплексов с переносом заряда метилвиологена
с ароматическими молекулами в анионных мицеллах

В. А. Надточенко, Н. Н. Денисов, В. Гульбинас, В. Бутвилас, А. Урбас

2469

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Оценка термодинамических свойств антимонатов щелочных металлов
и газообразных ионов SbO_3^- , $\text{Sb}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{Sb}_2\text{O}_7^{4-}$, SbO_4^{3-}

Б. К. Касенов, Б. К. Жакибаев, Ш. Б. Касенова

2475

ИК-спектроскопическое изучение форм адсорбции малеинового ангидрида на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ и CuO

А. А. Давыдов

2477

О влиянии кремния и серы на активность углерода в цементите Fe_3C

А. А. Жуков, Г. Ю. Шульте, А. Б. Янченко

2480

Катодная поляризация висмута в расплавах рубидиевых солей

М. В. Дергачева, Е. Г. Шатрова

2483

Авторский указатель к тому 67 за 1993 г.

2485

Содержание к тому 67 за 1993 г.

2492

Глубокоуважаемый автор!

Сообщаем Вам, что фирма **Оптиконт**, осуществляющая финансово-хозяйственную деятельность “Журнала физической химии”, выплачивает авторское вознаграждение за реализацию за рубежом журнала, переведенного на английский язык.

В соответствии с принятым у нас порядком мы перечисляем причитающуюся Вам сумму авторского вознаграждения (≈ 10 долларов США за журнальную страницу) в Краснопресненское отделение Сбербанка г. Москвы № 1569/01548 по адресу: г. Москва, ул. Станиславского, д. 14. При этом с причитающейся Вам суммы будет удержан подоходный налог в соответствии с законами РФ, а также плата за банковские услуги 2.98% от суммы, оставшейся после удержания подоходного налога.

По предъявлении паспорта в Краснопресненском отделении Сбербанка г. Москвы Вам будет открыт валютный счет. Вы сможете сумму, оставшуюся после указанных удержаний, получить наличными в долларах США или оставить часть ее на своем счете. В последнем случае облегчится получение последующих выплат за участие в работе журнала, кроме того, на вклад “до востребования” начисляются 3% годовых.

Коллективу авторов желательно выделить одного из них для начисления на его имя всего гонорара, так как банк не открывает счет на небольшие суммы (заявление об этом должно быть подписано всеми авторами).

Для выполнения финансовых операций необходимо заполнить декларацию (текст ее прилагается) и представить в редакцию следующие паспортные сведения: фамилия, имя, отчество, серия, номер, кем и когда выдан паспорт, домашний адрес с почтовым индексом.

Телефон редакции: (095) 227-00-14, добавочный: 29-28.

Адрес: 103064, Москва, ул. Обуха 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, редакция “Журнала физической химии”.

Заведующая редакцией Беленкина Н.М.

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 № 1569/01548 (ул. 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 № 1569/01548 (если имеется)	Паспорт: серия, номер, кем, когда выдан	Домашний адрес с почтовым индексом	Подпись автора

Сдано в набор 01.06.93 г.
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0
Тираж 942 экз.

Подписано к печати 02.11.93 г.
Усл. кр.-отт. 22.9 тыс.
Зак. 523

Формат бумаги 60 × 88¹/₈
Уч.-изд. л. 27.4 Бум. л. 12.0
Цена 27 р. 00 к.