

Том 73, Номер 5

ISSN 0044-4537

Май 1999



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

<http://www.malk.rssi.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 73 № 5 1999 Май

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.В. Громов

Ответственный секретарь
Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США),
О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция),
Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария),
У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
М.Н. Варгафтик, В.В. Громов, В.М. Грязнов, В.А. Даванков,
Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.Д. Изотов, Е.М. Кузнецова, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полтораки,
А.Я. Розовский, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова
тел. 916-20-67

Москва
Издательство "Наука"
Международная академическая
издательская компания "Наука/Интерпериодика"

СОДЕРЖАНИЕ

Том 73, номер 5, 1999

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Расчет активности компонентов расплавов железо–углерод по данным термодинамического моделирования

Г. К. Моисеев, Н. И. Ильиных, Н. А. Ватолин 775

Смещение состава эвтонических и перитонических точек в тройных системах при изобарическом изменении температуры

Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, Л. В. Пучков 779

Закономерности изменения фазовых диаграмм в рядах бинарных систем из *n*-алканов

И. А. Агафонов, И. К. Гаркушин, Т. Т. Мифтахов 783

Фазовые равновесия в системе Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O при 25°C в области кристаллизации гипса

Л. Солиев 788

Температурные зависимости давления и состава пара над карбидами TiC_y

Л. В. Зуева, А. И. Гусев 792

Термодинамические свойства поли-N-винилпирролидона в области 0–450 K

Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев 800

Термодинамическое моделирование химических превращений компонентов горючих сланцев в процессе термической обработки

С. Б. Станотина, В. А. Решетов, В. В. Морковин 806

Стеклование органических катионитов

Е. А. Крылов 811

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетическая модель ингибированных радикально-цепных реакций

В. О. Кудышкин, И. Ф. Шадрин, Н. А. Мухитдинова 816

Твердофазный синтез бис(диметилдиоксимато)никеля(II) при ударно- и компрессионно-сдвиговом воздействиях

О. В. Михайлов, С. В. Половняк, В. К. Половняк, Р. Я. Дебердеев 820

Упрочнение торфосодержащих композиций методом химического генерирования свободных радикалов

Л. В. Касицкая, Ю. С. Саркисов, Н. П. Горленко, Л. В. Цыро 824

Кисотно-основные свойства поверхности оксидных оловосодержащих катализаторов окислительной димеризации метана

С. И. Галанов, А. И. Галанов, Л. Н. Курина, Н. А. Осипова, А. А. Давыдов 827

Влияние природы основания на кинетику межмолекулярного переноса протонов NH-групп тетрабромтетраазапорфина в бензоле

О. А. Петров, Б. Д. Березин 830

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Комплексообразование ацетонитрила и метилового спирта с водой

С. В. Зенин 835

Ионная сольватация и электропроводность растворов солей лития в сополимере акрилонитрила и бутадиена

О. В. Бушкова, Б. И. Лирова, В. М. Жуковский 840

Влияние 1-гидрооксиэтилидендифосфоновой кислоты на кинетику растворения магнетита <i>Н. А. Кишкина, И. Г. Горичев, Б. Е. Зайцев, А. Д. Изотов, В. С. Духанин</i>	844
Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды в разбавленных растворах сахаридов <i>В. А. Севрюгин, В. Д. Скирда</i>	853
Низкотемпературное взаимодействие системы HCl–вода с озоном <i>Т. В. Ягодковская, А. Р. Громов, А. В. Зосимов, В. В. Лунин</i>	857

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз в системах $\text{MeCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Sr, Ba) <i>Е. А. Филонова, В. А. Черепанов, Н. А. Зайцева, В. И. Воронин</i>	862
Квантово-химическое исследование строения шестичленных циклических эфиров борных кислот <i>В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева</i>	867
Влияние структуры жидкого бензола на температурную зависимость фактора угловых корреляций молекул <i>Л. В. Ланишина</i>	871
Новый метод расчета β -факторов кристаллов <i>Д. А. Князев, А. В. Бочкарев</i>	875

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбционные свойства хитозана и возможности его применения для очистки жидких сред <i>В. В. Самонин, И. Ю. Амелина, Ю. Н. Ведерников, В. А. Доильнищын</i>	880
Десорбция изотопозамещенных молекул с поверхности тефлона под воздействием атомно-молекулярных пучков водорода <i>В. П. Гранкин, Н. А. Савинков, В. В. Стыров, Ю. И. Тюрин</i>	884
Гидратация ионообменных мембран, насыщенных аминокислотами <i>Т. В. Елисеева, А. Н. Зяблов, Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев</i>	890
Исследование адсорбции этана в щелевидных порах графита методами численного эксперимента <i>А. В. Клочко, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская</i>	894
Влияние модифицирования оксидом скандия на гидроксильный покров и кислотно-основные свойства поверхности диоксида циркония <i>А. Н. Харланов, Е. В. Лунина, В. В. Лунин</i>	898

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Зависимость газохроматографических индексов удерживания от динамических характеристик молекул <i>И. Г. Зенкевич</i>	905
--	-----

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Влияние активированной поверхности диоксида кремния на фотодиссоциацию “привитых” пероксидных радикалов <i>В. И. Пергушов, Н. Ю. Осокина, М. Я. Мельников</i>	911
--	-----

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Влияние андростенона на щелочную фосфатазу, иммобилизованную на природных носителях <i>Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай, О. М. Полторак, А. А. Козленков, В. В. Вознесенская, Ч. Д. Вайсоки</i>	915
--	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кинетика процессов при капиллярном электрофорезе в условиях продольного градиента напряженности электрического поля

С. Н. Семенов

918

Раздельное определение “связанной” и “свободной” воды в органических ионитах

И. Б. Рабинович, Е. А. Крылов

924

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Равновесие жидкость–пар и термодинамические свойства бинарных систем этанол–*n*-алкилпропаноаты

Ю. К. Сунцов, Б. Я. Коняев

928

Влияние неполярного растворителя на положение фундаментальной колебательной полосы молекул H_2 и D_2

Н. Г. Бахшиев

931

Фазовые переходы и электрические характеристики сегнетоэлектриков $Ca_2Nb_2O_7$ и $Sr_2Nb_2O_7$

Н. А. Захаров, В. А. Ключев, Ю. П. Топоров

934

Энтальпия образования кристаллического трииодида диспрозия

В. Я. Леонидов, М. Ю. Фуркалюк

937

Механизм взаимодействия сульфидов меди с солянокислыми растворами хлорида железа и нитрита натрия

Х. К. Оспанов, А. К. Жусупова, С. А. Шарипова, Р. Р. Сыздыков

940

Изменение энтальпий при переходе от простых к сложным перовскитоподобным оксидам

Л. А. Резницкий

943

Contents

Vol. 73, No. 5, 1999

Simultaneous English language translation of the journal is available from МАИК "Hayka/Interperiodica" (Russia).
Russian Journal of Physical Chemistry ISSN 0036-0244.

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Calculations of Component Activities in Iron–Carbon Melts from Thermodynamic Simulation Data <i>G. K. Moiseev, N. I. Il'inykh, and N. A. Vatolin</i>	775
Shifts of Eutonic and Peritonic Compositions in Ternary Systems under Isobaric Temperature Variations <i>N. A. Charykov, A. V. Rumyantsev, and L. V. Puchkov</i>	779
Patterns of Phase Diagram Changes in Series of <i>n</i> -Alkane Binary Systems <i>I. A. Agafonov, I. K. Garkushin, and T. T. Miftakhov</i>	783
Phase Equilibria in the Na, K, Mg, Ca SO ₄ , Cl–H ₂ O System at 25°C in the Region of Gypsum Crystallization <i>L. Soliev</i>	788
Temperature Dependences of Vapor Pressure and Composition over TiC _y Carbides <i>L. V. Zueva and A. I. Gusev</i>	792
The Thermodynamic Properties of Poly-N-vinylpyrrolidone at 0–450 K <i>T. G. Kulagina and B. V. Lebedev</i>	800
Thermodynamic Analysis of Chemical Transformations of Oil Shale Components during Thermal Treatment <i>S. B. Stanotina, V. A. Reshetov, and V. V. Morkovin</i>	806
Vitrification of Organic Cationites <i>E. A. Krylov</i>	811

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

A Kinetic Model of Inhibited Radical-Chain Reactions <i>V. O. Kudyshkin, I. F. Shadrin, and N. A. Mukhitdinova</i>	816
Solid-State Synthesis of <i>bis</i> (Dimethyldioximato)nickel(II) in Reactions Induced by Impact-Shear and Compression-Shear Actions <i>O. V. Mikhailov, S. V. Polovnyak, V. K. Polovnyak, and R. Ya. Deberdeev</i>	820
Strengthening of Peat-Containing Compositions by Chemical Generation of Free Radicals <i>L. V. Kasitskaya, Yu. S. Sarkisov, N. P. Gorlenko, and L. V. Tsyro</i>	824
Acid–Base Properties of the Surface of Tin-Containing Oxide Catalysts of Oxidative Dimerization of Methane <i>S. I. Galanov, A. I. Galanov, L. N. Kurina, N. A. Osipova, and A. A. Davydov</i>	827
The Effect of the Nature of the Base on the Kinetics of Intermolecular Transfer of NH Group Protons of Tetrabromotetraazaporphin in Benzene <i>O. A. Petrov and B. D. Berezin</i>	830

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Complexation of Acetonitrile and Methanol with Water <i>S. V. Zenin</i>	835
Ionic Solvation and the Electrical Conductivity of Lithium Salt Solutions in a Acrylonitrile–Butadiene Copolymer <i>O. V. Bushkova, B. I. Lirova, and V. M. Zhukovskii</i>	840

Influence of 1-Oxyethylenediphosphonic Acid on the Kinetics of Magnetite Dissolution <i>N. A. Kishkina, I. G. Gorichev, B. E. Zaitsev, A. D. Izotov, and V. S. Dukhanin</i>	844
Concentration Dependences of Self-Diffusion Coefficients of Water Molecules in Dilute Solutions of Saccharides <i>V. A. Sevryugin and V. D. Skirda</i>	853
Low-Temperature Interaction of the HCl–Water System with Ozone <i>T. V. Yagodovskaya, A. R. Gromov, A. V. Zosimov, and V. V. Lunin</i>	857

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Phase Equilibria and the Crystal Structure of Phases in the $\text{MeCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Sr, Ba) Systems <i>E. A. Filonova, V. A. Cherepanov, N. A. Zaitseva, and V. I. Voronin</i>	862
A Quantum-Chemical Study of the Structure of Six-Membered Cyclic Boric Acid Esters <i>V. V. Kuznetsov and E. A. Alekseeva</i>	867
The Influence of the Structure of Liquid Benzene on the Temperature Dependence of the Factor of Angular Correlations of Molecules <i>L. V. Lanshina</i>	871
A New Method for Calculating β -Factors of Crystals <i>D. A. Knyazev and A. V. Bochkarev</i>	875

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Sorption Properties of Chitosan and the Prospects for Its Use in Purification of Liquid Media <i>V. V. Samonin, I. Yu. Amelina, Yu. N. Vedernikov, and V. A. Doil'nitsyn</i>	880
Desorption of Isotope-Substituted Molecules from the Teflon Surface under the Action of Atomic-Molecular Hydrogen Beams <i>V. P. Grankin, N. A. Savinkov, V. V. Styrov, and Yu. I. Tyurin</i>	884
Hydration of Ion-Exchange Membranes Saturated with Amino Acids <i>T. V. Eliseeva, A. N. Zyablov, D. L. Kotova, and V. F. Selemenev</i>	890
Computer Simulation of Ethane Adsorption in Slitlike Graphite Pores <i>A. V. Klochko, E. M. Piotrovskaya, and E. N. Brodskaya</i>	894
Effect of Modification with Scandium Oxide on the Hydroxyl Coating and Acid–Base Properties of the Zirconium Dioxide Surface <i>A. N. Kharlanov, E. V. Lunina, and V. V. Lunin</i>	898

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Dependence of Chromatographic Retention Indices on the Dynamic Characteristics of Molecules <i>I. G. Zenkevich</i>	905
---	-----

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Effect of an Activated Silica Surface on the Photodecomposition of Grafted Peroxide Radicals <i>V. I. Pergushev, N. Yu. Osokina, and M. Ya. Mel'nikov</i>	911
--	-----

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Effect of Androstenone on Alkaline Phosphatase Immobilized on Natural Carriers <i>L. F. Atyaksheva, E. S. Chukhrai, O. M. Poltorak, A. A. Kozlenkov, V. V. Voznesenskaya, and C. J. Wysocki</i>	915
--	-----

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Investigation of Reaction Kinetics by Capillary Electrophoresis
with a Longitudinal Electric Field Gradient

S. N. Semenov

918

Separate Determination of Bound and Free Water in Organic Ion Exchangers

I. B. Rabinovich and E. A. Krylov

924

SHORT COMMUNICATIONS

Liquid-Vapor Equilibrium and Thermodynamic Properties of Ethanol-*n*-Alkyl Propionate Systems

Yu. K. Suntsov and B. Ya. Konyaev

928

The Influence of Nonpolar Solvents on the Position of the Fundamental Vibrational Bands
of the H₂ and D₂ Molecules

N. G. Bakhshiev

931

Phase Transitions and Electric Characteristics of Ferroelectric Ca₂Nb₂O₇ and Sr₂Nb₂O₇

N. A. Zakharov, V. A. Klyuev, and Yu. P. Toporov

934

The Enthalpy of Formation of Crystalline Dysprosium Triiodide

V. Ya. Leonidov and M. Yu. Furkalyuk

937

The Mechanism of Interaction of Cuprous Sulfides with Ferric Chloride and Sodium Nitrite
in Hydrochloric Acid Solutions

Kh. K. Ospanov, A. K. Zhusupova, S. A. Sharipova, and R. R. Syzdykov

940

Enthalpy Changes When Passing From Simple to Complex Perovskite-Like Oxides

L. A. Reznitskii

943

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536+681.3+519.3

РАСЧЕТ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ РАСПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО–УГЛЕРОД ПО ДАННЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 1999 г. Г. К. Моисеев, Н. И. Ильиных, Н. А. Ватолин

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

Поступила в редакцию 22.10.96 г. После доработки 20.05.98 г.

С использованием модели идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ) и методологии термодинамического моделирования (ТМ) определены активности компонентов и состав расплавов Fe–C в широком интервале температур.

Изучению диаграммы состояния системы Fe–C и равновесных характеристик расплавов Fe–C посвящено большое количество экспериментальных и расчетных работ (например, [1–14]). Тем не менее, до сих пор нет единства взглядов на природу и строение данных расплавов.

Относительно формы существования углерода в железе существует, по крайней мере, четыре точки зрения [9].

1) Углерод в твердых растворах с железом находится в виде катионов C^{4+} . При этом он отдает свои валентные электроны железу, имеющему незаполненную 3d-оболочку [13].

2) Углерод присутствует в железе в атомарной форме, образуя с железом раствор.

3) В расплавах, помимо атомарного углерода, присутствует еще и карбид железа (цементит) [5, 6].

4) Углерод при концентрации более 2% находится в расплавленном железе в виде пакетов графита [14].

В данной работе, которая является продолжением систематических исследований жидких систем на основе железа [15, 16 и др.], приведены результаты расчета равновесных характеристик и состава расплавов Fe–C в области 0–5 мас. % углерода и широком температурном интервале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование выполнено для системы Fe–C в области жидкого состояния (согласно диаграммам состояния системы Fe–C, приведенным, в частности, в работах [11, 12], эта область ограничена содержанием углерода в расплаве 0–5 мас. %) с использованием методов термодинамического моделирования (ТМ), программного комплекса АСТРА-4 и БД АСТРА.BAS [17] и модели идеальных растворов продуктов взаимодействия

(ИРПВ). Особенности и обоснование применения модели ИРПВ подробно описаны в [15–17].

Моделирование проводилось в исходной среде аргона при общем давлении 10^5 Па, в температурном интервале 1773–2173 К с шагом 50 К. В состав расчетной системы были включены конденсированные Fe, C, Fe_3C и газообразные Ar, Fe, C, C_2 , C_3 , C_4 , C_5 .

В соответствии с принятой моделью идеальных растворов продуктов взаимодействия [15] и гипотезой Даркена [5, 6] о существовании в расплаве Fe–C цементита наряду с железом и углеродом в состав раствора были включены [Fe], [C] и $[Fe_3C]$. Так как многие исследователи считают фазу Fe_3C метастабильной (например, [9, 11, 12]), было проведено исследование термической стабильности Fe_3C в атмосфере аргона при $p = 10^5$ Па и $T = 273–2173$ К.

Активности и коэффициенты активностей железа и углерода в расплаве определяли по известным уравнениям

$$a_i = p_i/p_i^\circ \text{ и } \gamma_i = a_i/x_i, \quad (1)$$

где p_i и p_i° – давление i -го компонента над раствором и в стандартном состоянии соответственно, x_i – мольная доля i -го компонента. В качестве стандартного состояния для железа выбрано давление пара над чистым жидким железом. В качестве стандартного состояния для углерода был выбран гипотетический переохлажденный жидкий углерод, для которого были приняты следующие свойства: $T_{пл} = 1700$ К, $\Delta S_{пл}(1700 \text{ К}) = \Delta S_{пл}(5000 \text{ К}) = 4.78$ кал/(моль К) (так как энтропия плавления слабо зависит от температуры плавления), $\Delta H_{пл}(1700) = \Delta H_{пл}(5000) \times 1700/5000 = 8126$ кал/моль, $C_p(\text{ж}) = 7.005$ кал/(моль К) (рассчитано по методике, описанной в [18], с. 36). Кроме того, была предпринята попытка рассчитать активности углерода с использованием в качестве

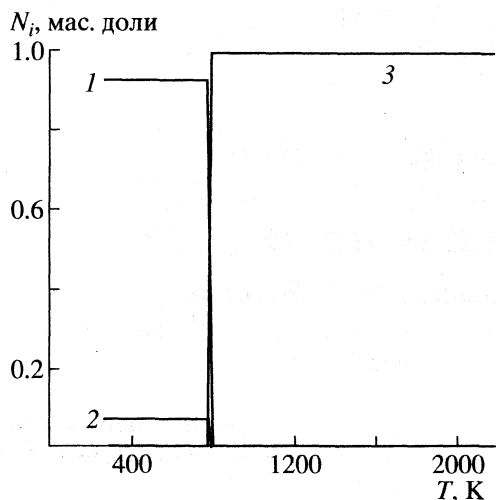


Рис. 1. Термическое разложение Fe_3C в аргоне: 1 – C, 2 – Fe, 3 – Fe_3C .

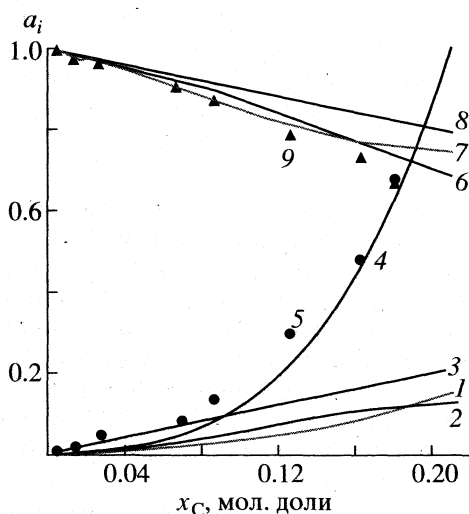


Рис. 2. Зависимости активностей компонентов в расплаве Fe–C от концентрации углерода при 1873 К: 1 – $a_{\text{C}}(\text{ТМ})$ (стандартное состояние – переохлажденный жидкий углерод), 2 – a_{C} , рассчитанное по данным Гоккена [2], 3 – $a_{\text{C}} = x_{\text{C}}$, 4 – a_{C} , рассчитанное по уравнению Гиббса–Дюгема (стандартное состояние – графит), 5 – a_{C} по данным [1], 6 – $a_{\text{Fe}}(\text{ТМ})$, 7 – a_{Fe} по данным Гоккена [2], 8 – $a_{\text{Fe}} = x_{\text{Fe}}$, 9 – a_{Fe} , экспериментальные данные [1].

стандартного состояния твердого графита. Содержание компонентов в растворе (состав растворов) определяли из первичных результатов ТМ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

а) *Термическая стабильность Fe_3C .* Вопрос об образовании группировок $[\text{Fe}_3\text{C}]$ связан со стабильностью самой фазы Fe_3C , которую многие исследователи считают метастабильной (см., например, [11, 12]).

По данным, приведенным в [19], “около 1100°C цементит распадается с выделением графита”. Согласно же диаграмме, приведенной в [8, с. 171], Fe_3C является конгруэнтно плавящимся соединением ($T_{\text{пл}} = 1251^\circ\text{C}$). Автор [9] на основании анализа известных данных о концентрационных зависимостях плотности, поверхностного натяжения, кинематической вязкости и магнитной восприимчивости железо-углеродистых расплавов приходит к выводу, что объяснение этой экспериментальной информации возможно, если предположить возможность образования ассоциатов типа $[\text{Fe}_3\text{C}]$. Интерпретация данных дифракционных исследований высокотемпературных расплавов Fe–C [10] включает возможность образования структур типа $[\text{Fe}_x\text{C}]$ и, в частности, $[\text{Fe}_3\text{C}]$ и $[\text{Fe}_4\text{C}]$. Результаты изучения термического разложения Fe_3C в исходной среде аргона [17, с. 130, 162] показали, что при температуре плавления молярное содержание углерода не выше 1×10^{-6} , при 2100 К не выше 1×10^{-2} .

Аналогичное исследование было проведено нами с использованием термохимических свойств Fe_3C , взятых по данным ИВТАНТЕРМО. Моделировалось термическое разложение Fe_3C в аргоне в температурном интервале 273–2173 К. Как видно из рис. 1, Fe_3C при $T = 273\text{--}780$ К нестабилен и разлагается на железо и углерод. При $T > 780$ К содержание Fe_3C практически не изменяется. При $T = 780\text{--}1573$ К содержание железа в конденсированной фазе составляет $\sim 2 \times 10^{-8}\text{--}1 \times 10^{-9}$ мас. доли. При $T > 1573$ К конденсированная фаза содержит Fe_3C и C. Содержание углерода при $T = 1673$ К составляет 5×10^{-10} , при $T = 2173$ К – 8.6×10^{-7} мас. доли. В газовой фазе содержание железа и углерода очень низкое (следы Fe и C). Полученные данные свидетельствуют о термической стабильности цементита при высоких температурах.

б) *Активности компонентов и состав расплавов.* На рис. 2 приведены зависимости активностей компонентов расплава от исходного содержания углерода при 1873 К. Как видно из рис. 2, активности железа по данным ТМ (кривая 6) практически совпадают со значениями a_{Fe} , приведенными в [1] (экспериментальные точки 9) во всем исследованном интервале x_{C} , а в интервале x_{C} от 0 до 0.14 хорошо согласуются со значениями a_{Fe} [2], полученными расчетным путем (кривая 7). Кривые 6, 7, 9 проходят ниже линии $x_{\text{Fe}} = a_{\text{Fe}}$, что характеризует отрицательные отклонения от закона Рауля.

Активности углерода, рассчитанные по уравнению (1), приведены на кривой 1. Эти значения хорошо согласуются с обобщенными расчетными данными [2] (кривая 2) и проходят ниже прямой $a_{\text{C}} = x_{\text{C}}$ (линия 3).

Если в качестве стандартного состояния выбрать твердый графит, то в этом случае в состоянии насыщения активность углерода считают равной единице [1], так как растворимость углерода в жидком железе ограничена. Данные о растворимости углерода в жидком железе были взяты из работы [12]. Для расчета a_C по уравнению Гиббса–Дюгема величины a_{Fe} взяты по экспериментальным данным [1] и ТМ, поскольку они численно согласуются (кривые 6 и 9, рис. 2). Уравнение Гиббса–Дюгема было представлено в виде

$$\ln \gamma_C = \ln(\gamma_C^{\text{нас}}) - \int_{x_C}^{x_C^{\text{нас}}} x_{Fe}/x_C (\partial \ln \gamma_{Fe} / \partial x_C) dx_C, \quad (2)$$

где $a_C^{\text{нас}}$, $\gamma_C^{\text{нас}}$ – активность углерода и коэффициент активности углерода, соответствующие концентрациям насыщения углерода в расплавах. При $T = 1873 \text{ K}$ $x_C^{\text{нас}} = 0.21$.

Так как метод графического интегрирования дает большую погрешность и не всегда удобен для расчета, мы представляли зависимость $\ln \gamma_{Fe} = f(x_C)$ либо в аналитическом виде полиномом типа

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + \dots \quad (3)$$

и решали уравнение (2) с применением ЭВМ, либо в табличном виде и выполняли сплайн-интерполяцию с помощью пакета MCAD. Значения a_C , полученные обоими способами, хорошо согласуются (практически совпадают). Поэтому на рис. 2 приведена кривая 4, описывающая усредненную зависимость $a_C = f(x_C)$. Можно видеть, что эти значения неплохо согласуются с данными, рассчитанными авторами [1] по уравнению Гиббса–Дюгема с использованием экспериментальных результатов для a_{Fe} (точки 5 на рис. 2).

Напомним, что в качестве составляющих раствора, согласно модели ИРПВ, приняты $[Fe]$, $[C]$ и ассоциат $[Fe_3C]$. Поэтому изменение состава раствора в зависимости от x_C и температуры представляет наибольший интерес (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что мольнодолевые концентрации N_i (далее – концентрации) составляющих раствора с увеличением исходного содержания углерода в растворе (x_C) при постоянной температуре изменяются: $N[Fe]$ уменьшается, а $N[C]$ и $N[Fe_3C]$ увеличиваются. Повышение температуры от 1873 до 2173 К приводит к увеличению $N[C]$ и уменьшению $N[Fe_3C]$; $N[Fe]$ с ростом температуры увеличивается очень незначительно (практически не изменяется). Мольнодолевые концентрации железа и углерода в растворе, приведенные на рис. 3, количественно равны соответствующим активностям ($N[Fe] \equiv a_{Fe}$, $N[C] \equiv a_C$, т.е., являются “эффективными” концентрациями этих элементов в раство-

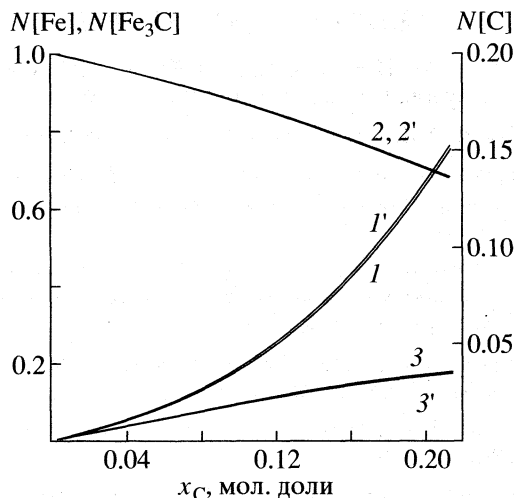


Рис. 3. Зависимости состава раствора Fe–C при 1873 (1–3) и 2173 К (1'–3') от концентрации углерода в расплаве: 1, 1' – $N[C]$; 2, 2' – $N[Fe]$; 3, 3' – $N[Fe_3C]$.

ре, а $N[Fe_3C]$ представляет “связанные” компоненты раствора. Следовательно, определение составов раствора позволяет получить величины активностей компонентов, не прибегая к процедуре их расчета с использованием данных о давлениях компонентов в газовой фазе. Соответственно, все описанные нами зависимости $N_i = f(x_i, T)$ идентичны изменениям активностей компонентов растворов Fe–C при тех же условиях моделирования.

Для определения степени изменения активностей компонентов с ростом температуры при заданном содержании углерода в расплаве использовали выражение

$$\Delta a_i(T) = (a_i(2173 \text{ K}) - a_i(1873 \text{ K})) \times 100\%. \quad (4)$$

Увеличение температуры на 300 К приводит к существенному изменению a_C во всем исследованном интервале составов (Δa_C изменяется от 0.042% при $x_C = 0.0046$ до 0.13% при $x_C = 0.21$). Изменение активности железа в этих же условиях выражено значительно слабее (Δa_{Fe} изменяется от 0 до 0.06%), что согласуется с данными работы [4]. Изменение $N[Fe_3C]$ составляет 0.0043% при $x_C = 0.0046$ и 0.19% при $x_C = 0.21$.

Хорошее соответствие рассчитанных в работе и известных величин a_{Fe} , удовлетворительное согласование значений a_C с данными [1, 2] позволяют считать, что при использованных допущениях модель ИРПВ при ТМ позволяет количественно характеризовать расплавы Fe–C.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-32107).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сюй Цзен-Цзи, Поляков А.Ю., Самарин А.М. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1959. № 11. С. 4.
2. Gokcen N.A. // Steel research. 1994. V. 65. № 4. P. 125.
3. Могульников Б.М., Томилин И.А., Шварцман А.А. Термодинамика сплавов железа. М.: Металлургия, 1984. 208 с.
4. Могульников Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика железо-углеродистых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 328 с.
5. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. М.: Металлургия, 1960.
6. Darken L.S., Smith R.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 1172.
7. Richardson F.D., Dennis W.E. // Trans. Faraday Soc. 1953. V. 362. № 49. P. 2.
8. Gokcen N.A. Statistical Thermodynamics of Alloys. N. Y.; L.: Plenum Press, 1986. 326 p.
9. Еланский Г.Н. Строение и свойства металлических расплавов. М.: Металлургия, 1991. 160 с.
10. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980. 188 с.
11. Кубашевский О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1986. 194 с.
12. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 2. М.: ГИФМЛ, 1966. 982 с.
13. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Изд. 2, испр. и доп. М.: Металлургия, 1966. Ч. 2. 703 с.
14. Вертман А.А., Самарин А.М. Свойства расплавов железа. М.: Наука, 1970. 280 с.
15. Моисеев Г.К., Ильиных Н.И., Ватолин Н.А., Зайцева С.И. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 1596.
16. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Ильиных Н.И., Зайцева С.И. // Докл. РАН. 1994. Т. 337. С. 775.
17. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 353 с.
18. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маришук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1997. 230 с.
19. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия. 1963. Т. 2. С. 21.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

СМЕЩЕНИЕ СОСТАВА ЭВТОНИЧЕСКИХ И ПЕРИТОНИЧЕСКИХ ТОЧЕК В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ИЗОБАРИЧЕСКОМ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 1999 г. Н. А. Чарыков*, А. В. Румянцев**, Л. В. Пучков*

* Санкт-Петербургский технологический институт

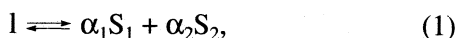
** Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 04.12.97 г.

С использованием системы дифференциальных обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса, записанных в метрике неполных потенциалов Гиббса, получено общее уравнение, описывающее температурное смещение солевого состава эвтонических и перитонических точек в трехкомпонентных системах.

В предыдущих работах этого цикла было показано, что к политермическим диаграммам растворимости трехкомпонентных систем с твердыми растворами применимы топологические аналоги трех законов Вревского, в которых роль давления играет химический потенциал растворителя, а роль мольных долей – индексы Йенеке растворенных компонентов системы. В частности, был решен вопрос о температурном смещении точки равенства составов сосуществующих жидкой и твердой фаз [1]. Однако подобные точки встречаются на диаграммах растворимости относительно редко, и с практической точки зрения было бы гораздо интереснее решить вопрос о смещении состава неинвариантных (эвтонических, перитонических, проходных и некоторых других) точек при изменении температуры, тем более что структура фазовой диаграммы в основном определяется именно такими точками.

Итак, рассмотрим в изобарических условиях ($dp = 0$) тройную систему, состоящую из двух растворенных компонентов (А и В) и растворителя (W). Пусть в этой системе реализуется эвтоническая точка, в которой может протекать конгруэнтный процесс [2]



идущий слева направо при испарении растворителя и в противоположном направлении при его добавлении (α_1 и α_2 – положительные). В данной работе мы ограничимся случаем, когда твердые фазы S_1 и S_2 имеют постоянный состав, не зависящий, в частности, и от температуры.

Выберем в качестве компонентов системы S_1 , S_2 и W (вместо А, В и W). Поскольку процесс (1) конгруэнтен, мольные доли вновь введенных компонентов могут принимать значения от нуля до единицы, и подобный выбор является абсо-

лютно корректным. Сократим новое концентрационное пространство системы по растворителю и в метрике неполных потенциалов Гиббса запишем дифференциальные уравнения Ван-дер-Ваальса, отвечающие всем попарным двухфазным равновесиям в рассматриваемой эвтонической точке ($dp = 0$) [3]. Отметим, впрочем, что в случае твердых фаз строго постоянного состава равновесие между ними нереализуемо, а соответствующие уравнения – бессмысленны. Итак,

$$\begin{aligned} & \begin{cases} (y^{(S_1)} - y^{(l)}) g_{[W]}^{(l)} dy^{(l)} = S^{(S_1 \rightarrow l)} dT + m_W^{(S_1 \rightarrow l)} d\mu_W, \\ (y^{(S_2)} - y^{(l)}) g_{[W]}^{(l)} dy^{(l)} = S^{(S_2 \rightarrow l)} dT + m_W^{(S_2 \rightarrow l)} d\mu_W, \\ (y^{(l)} - y^{(S_1)}) g_{[W]}^{(S_1)} dy^{(S_1)} = S^{(l \rightarrow S_1)} dT + m_W^{(l \rightarrow S_1)} d\mu_W, \\ (y^{(l)} - y^{(S_2)}) g_{[W]}^{(S_2)} dy^{(S_2)} = S^{(l \rightarrow S_2)} dT + m_W^{(l \rightarrow S_2)} d\mu_W, \\ (y^{(S_1)} - y^{(S_2)}) g_{[W]}^{(S_2)} dy^{(S_2)} = S^{(S_1 \rightarrow S_2)} dT + m_W^{(S_1 \rightarrow S_2)} d\mu_W, \\ (y^{(S_2)} - y^{(S_1)}) g_{[W]}^{(S_1)} dy^{(S_1)} = S^{(S_2 \rightarrow S_1)} dT + m_W^{(S_2 \rightarrow S_1)} d\mu_W, \end{cases} \\ & g_{[W]}^{(l)} dy^{(l)} - \nabla S^{(l)} dT - \nabla m_W^{(l)} d\mu_W = \\ & = g_{[W]}^{(S_1)} dy^{(S_1)} - \nabla S^{(S_1)} dT, \\ & g_{[W]}^{(l)} dy^{(l)} - \nabla S^{(l)} dT - \nabla m_W^{(l)} d\mu_W = \\ & = g_{[W]}^{(S_2)} dy^{(S_2)} - \nabla S^{(S_2)} dT, \\ & g_{[W]}^{(S_2)} dy^{(S_2)} - \nabla S^{(S_2)} dT = g_{[W]}^{(S_1)} dy^{(S_1)} - \nabla S^{(S_1)} dT. \end{aligned} \quad (2)$$

Поясним обозначения, используя индексы α и β для обозначения любой из фаз (l, S_1 или S_2). Выражение

$$y^{(\alpha)} = x_{S_1}^{(\alpha)} / (x_{S_1}^{(\alpha)} + x_{S_2}^{(\alpha)}) \quad (3)$$

это индекс Йенеке первого “нового” компонента системы в фазе α . Понятно, что $y^{(S_1)} = 1$, $y^{(S_2)} = 0$, $0 \leq y^{(l)} \leq 1$

$$g_{[W]}^{(\alpha)} = \left(\frac{\partial^2 G_{[W]}}{\partial y^2} \right)_{T, p, \mu_W}^{(\alpha)}, \quad G_{[W]}^{(\alpha)} = G^{(\alpha)} - \mu_W m_W^{(\alpha)}. \quad (4)$$

Здесь $G^{(\alpha)}$ – полный молярный потенциал Гиббса фазы α ; $m_W^{(\alpha)}$ – число молей растворителя на один моль растворенных веществ в фазе α [3]; μ_W – химический потенциал растворителя (в фазе l)

$$S^{(\alpha \rightarrow \beta)} = S^{(\beta)} - S^{(\alpha)} + (y^{(\alpha)} - y^{(\beta)}) \nabla S^{(\beta)}, \quad (5)$$

где $S^{(\alpha)}$ – молярная энтропия фазы α ; $\nabla S^{(\alpha)}$ – ее концентрационный градиент (для трехкомпонентной системы – скаляр)

$$m_W^{(\alpha \rightarrow \beta)} = m_W^{(\beta)} - m_W^{(\alpha)} + (y^{(\alpha)} - y^{(\beta)}) \nabla m_W^{(\beta)}. \quad (6)$$

Понятно, что в условиях рассмотрения

$$\begin{cases} m_W^{(S_1)} = m_W^{(S_2)} = 0, \\ \nabla m_W^{(S_1)} = \nabla m_W^{(S_2)} = 0, \\ m_W^{(S_i \rightarrow S_j)} = 0, \\ m_W^{(l \rightarrow S_i)} = -m_W^{(l)}. \end{cases} \quad (7)$$

Вычтем из первого уравнения системы (2) второе с учетом соотношений (5)–(7)

$$g_{[W]}^{(l)} dy^{(l)} = (S^{(S_2)} + S^{(S_1)} + \nabla S^{(l)}) dT + \nabla m_W^{(l)} d\mu_W. \quad (8)$$

Слагаемое перед dT , представляющее собой разность $S^{(S_1 \rightarrow l)} - S^{(S_2 \rightarrow l)}$, согласно [3], можно раскрыть как

$$S^{(S_2)} - S^{(S_1)} + S_{S_1}^{(l)} - S_{S_2}^{(l)} = (1/T)(L_{S_1}^{(S_1 \rightarrow l)} - L_{S_2}^{(S_2 \rightarrow l)}), \quad (9)$$

где $S_{S_i}^{(l)}$ – парциальная молярная энтропия i -го “нового” компонента в фазе l , $L_{S_i}^{(S_i \rightarrow l)}$ – парциальная молярная теплота растворения i -й твердой фазы в эвтоническом растворе.

Перепишем соотношения (5) с учетом того факта, что $y^{(S_1)} = 1$ и $y^{(S_2)} = 0$:

$$\begin{cases} S^{(l \rightarrow S_1)} = S^{(S_1)} - S^{(l)} + (y^{(l)} - 1)(S^{(S_1)} - S^{(S_2)}), \\ S^{(l \rightarrow S_2)} = S^{(S_2)} - S^{(l)} + y^{(l)}(S^{(S_1)} - S^{(S_2)}). \end{cases} \quad (10)$$

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} S^{(l \rightarrow \Sigma S)} &= y^{(l)} S^{(S_1)} + (1 - y^{(l)}) S^{(S_2)} - S^{(l)} \equiv \\ &\equiv -S^{(\text{het})} \equiv -(1/T) Q^{(\text{het})}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $S^{(\text{het})}$ – дифференциальный молярный энтропийный и $Q^{(\text{het})}$ – дифференциальный молярный тепловой эффекты растворения гетерогенного комплекса твердых фаз эвтонического состава в эвтоническом растворе (или просто дифференциальная молярная теплота эвтонического процесса).

Перепишем третье и четвертое уравнения системы (2), используя условие постоянства составов обеих твердых фаз ($dy^{(S_1)} = dy^{(S_2)} = 0$)

$$\begin{cases} S^{(l \rightarrow S_1)} dT + m_W^{(l \rightarrow S_1)} d\mu_W = 0, \\ S^{(l \rightarrow S_2)} dT + m_W^{(l \rightarrow S_2)} d\mu_W = 0 \end{cases} \quad (12)$$

и просуммируем их с учетом последнего соотношения из системы (7)

$$S^{(l \rightarrow \Sigma S)} dT \equiv (S^{(l \rightarrow S_1)} + S^{(l \rightarrow S_2)}) dT = m_W^{(l)} d\mu_W. \quad (13)$$

С учетом определения (11)

$$d\mu_W = -(Q^{(\text{het})}/T m_W^{(l)}) dT \quad (14)$$

и уравнение (8) окончательно переписывается следующим образом:

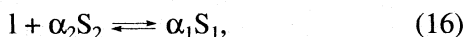
$$\begin{aligned} (dy^{(l)}/dT)_{p, \text{eut}} &= (1/T g_{[W]}^{(l)}) \times \\ &\times [(L_{S_1}^{(S_1 \rightarrow l)} - L_{S_2}^{(S_2 \rightarrow l)}) - (\nabla m_W^{(l)}/m_W^{(l)}) Q^{(\text{het})}] \end{aligned} \quad (15)$$

(индекс “eut” подчеркивает сохранение эвтонического трехфазного равновесия при изменении температуры). Сразу отметим, что множитель перед квадратными скобками всегда положителен, поскольку $g_{[W]}^{(l)} > 0$, согласно критериям устойчивости [3].

Обсудим один момент, связанный с уравнением (15). Дело в том, что в процессе его вывода мы ввели парциальные молярные функции компонента, формально отсутствующего в твердой фазе. Возникает вопрос о корректности подобного введения: “можно ли ввести химический потенциал, или, например, парциальную энтропию i -го компонента системы в фазе, представляющей собой “чистый” j -й компонент?” Если допустить существование какой-либо ненулевой нефлуктуационной равновесной растворимости компонента i , то введение таких величин вполне оправдано. Если же мы постулируем абсолютную нерастворимость на уровне флуктуаций состава ($x \leq 10^{-12}$ – 10^{-14}), то введение парциальных молярных функций некорректно, по крайней мере, с точки зрения формальной термодинамики. К сожалению, не представляется возможным экспериментально проверить факт существования абсолютно нерастворимых друг в друге солей (процесс кристаллизации неизбежно сопровождается окклюзией, абсорбцией

и т.д. маточного раствора), поэтому спор о правомочности ввода обсуждаемых величин в достаточной мере бесплоден. С нашей точки зрения, абсолютно несмешивающихся солей не существует: если даже отсутствует возможность образовывать твердый раствор замещения (например, вследствие стерических затруднений), то всегда остается возможность образовать твердый раствор внедрения, если даже и крайне разбавленный по одному из компонентов.

Пусть теперь в рассматриваемой нами системе реализуется перитоническая точка, характеризующаяся [2] инконгруэнтным процессом



идущим слева направо при испарении растворителя и в противоположном направлении при его добавлении ($\alpha_i > 0$). Повторяя цикл рассуждений, приведенный для эвтонической точки, можно получить уравнение, аналогичное по структуре уравнению (15)

$$\left(\frac{dy^{(l)}}{dT}\right)_{p, \text{per}} = \frac{1}{Tg_{[W]}^{(l)}} \times \left[(L_{S_1}^{(S_1 \rightarrow l)} - L_{S_2}^{(S_2 \rightarrow l)}) - \frac{\nabla m_W^{(l)}}{m_W^{(l)}} Q_{\text{het}}^{(\text{het})} \right] \quad (17)$$

(индекс “per” подчеркивает сохранение перитонического трехфазного равновесия при изменении температуры). Здесь $Q_{\text{het}}^{(\text{het})}$ – дифференциальный молярный тепловой эффект перитонического процесса (16), идущего справа налево, в чем легко убедиться, переписав уравнение (11) и сопоставив его с (16)

$$S^{(l \rightarrow \Sigma S)} = y^{(l)} S^{(S_1)} - (y^{(l)} - 1) S^{(S_2)} - S^{(l)} \equiv -S^{(\text{het})} \equiv -(1/T) Q_{\text{het}}^{(\text{het})}. \quad (18)$$

Отметим, что формально для перитонической точки $y^{(l)} > 1$ ($y^{(l)} \rightarrow 1$ при $\alpha_2 \rightarrow 0$), однако это не является абсурдным и просто связано с выбором компонентов системы. Индексы Йенеке “обычных” солевых компонентов А и В изменяются, конечно же, от нуля до единицы.

Итак, смещение солевого состава невариантной (эвтонической или перитонической) точки при изменении температуры дается уравнением

$$\left(\frac{dy^{(l)}}{dT}\right)_{p, \text{non}} = \frac{1}{Tg_{[W]}^{(l)}} \times \left[(L_{S_1}^{(S_1 \rightarrow l)} - L_{S_2}^{(S_2 \rightarrow l)}) - \frac{\nabla m_W^{(l)}}{m_W^{(l)}} Q_{\text{non}}^{(\text{het})} \right], \quad (19)$$

где $Q_{\text{non}}^{(\text{het})}$ – дифференциальный молярный тепловой эффект невариантного процесса, идущего при добавлении растворителя. Поскольку

$$Q_{\text{non}}^{(\text{het})} = y^{(l)} L_{S_1}^{(S_1 \rightarrow l)} + (1 - y^{(l)}) L_{S_2}^{(S_2 \rightarrow l)}, \quad (20)$$

уравнение (19) может быть записано в альтернативной форме

$$\left(\frac{dy^{(l)}}{dT}\right)_{p, \text{non}} = \frac{1}{Tg_{[W]}^{(l)}} \left[\left(1 + \frac{\nabla m_W^{(l)}}{m_W^{(l)}} y^{(l)} \right) L_{S_1}^{(S_1 \rightarrow l)} - \left(1 + \frac{\nabla m_W^{(l)}}{m_W^{(l)}} (1 - y^{(l)}) \right) L_{S_2}^{(S_2 \rightarrow l)} \right]. \quad (21)$$

Сделаем ряд замечаний.

1) Уравнение (19) описывает и температурное смещение точки равенства составов сосуществующих фаз в системах с твердыми растворами при соответствующем определении $Q_{\text{non}}^{(\text{het})}$ [1].

2) Уравнение (19) не может быть прямо распространено на проходные точки (точки смены составов кристаллосольватов) и должно быть существенно модифицировано (в смысле определения $Q_{\text{non}}^{(\text{het})}$) для случаев эвтонических (перитонических) равновесий с участием твердых растворов.

3) Уравнения (19) и (21) могут быть получены и без перехода от компонентов системы к “новым” компонентам – компонентам невариантной точки. Однако такой вывод (также проведенный нами) очень громоздок.

4) Вероятно, уравнения (19) и (21) легко и просто могут быть получены в метрике неполных потенциалов Гиббса в переменных гетерогенного комплекса, подобно тому, как были получены некоторые термодинамические закономерности для многофазных равновесий жидкость–пар (например, решен вопрос о температурном смещении состава гетероазеотропа [4]). К сожалению, в настоящий момент термодинамическая теория в метрике неполных потенциалов разработана весьма фрагментарно, в частности, совершенно не изучен вопрос о критериях устойчивости гетерогенного комплекса относительно бесконечно малых изменений состояния в сокращенных концентрационных пространствах, и сейчас провести подобный вывод не представляется возможным.

5) В отличие от других случаев, рассмотренных в предыдущих работах этого цикла (например, [1]), топологический аналог рассмотренных равновесий на политермо-полибарических диаграммах равновесий жидкость–пар в бинарных системах отсутствует.

Из уравнений (19) и (21) видно, что не существует единого правила относительно температур-

ного смещения солевого состава невариантной точки, поскольку такое смещение определяется комбинацией четырех независимых величин: $L_{S_1}^{(S_1 \rightarrow l)}$ и $L_{S_2}^{(S_2 \rightarrow l)}$, $\nabla m_w^{(l)}/m_w^{(l)}$ и $y^{(l)}$ или $Q_{\text{non}}^{(\text{het})}$. Наиболее благоприятная ситуация складывается в случае, когда значение $\nabla m_w^{(l)}/m_w^{(l)}$ близко к нулю и выполняется топологический аналог второго закона Вревского. Действительно, если

$$\left| L_{S_1}^{(S_1 \rightarrow l)} - L_{S_2}^{(S_2 \rightarrow l)} \right| \gg \left| \frac{\nabla m_w^{(l)}}{m_w^{(l)}} Q_{\text{non}}^{(\text{het})} \right|,$$

то

$$(dy^{(l)}/dT)_{p, \text{non}} \geq 0 \text{ при } L_{S_1}^{(S_1 \rightarrow l)} \geq L_{S_2}^{(S_2 \rightarrow l)}.$$

Иными словами, в данном случае при увеличении температуры тройной невариантной раствор (эвтонического или перитонического типа) относительно обогащается той из равновесных фаз, парциальная теплота растворения которой больше, чем другой. Поскольку величина $\nabla m_w^{(l)}$ близка к нулю, если в невариантной точке касательная к изоактивате растворителя близка к изомоляльному сечению фазовой диаграммы [5], этот случай будет наблюдаться для диаграмм растворимости систем, образованных электролитами одинакового валентного типа с близкими по свойствам ионами ($\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ni(NO}_3)_2\text{-Ni(ClO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ и др.). С другой стороны, именно для таких систем достаточно характерно и образование твердых растворов, а не эвтонических и перитонических точек с участием твердых фаз постоянного состава.

Полярный вариант реализуется, когда секущая, проведенная из отвечающей растворителю вершины концентрационного треугольника, близка к касательной к изоактивате растворителя, проходящей через невариантную точку. Непосредственное совпадение указанных прямых противоречит критериям устойчивости относительно непрерывных изменений состояния жидкой фазы, но они могут быть сколь угодно близки друг к другу. В этом случае $\nabla m_w^{(l)} \rightarrow \infty$, и непосредственно из уравнения (19) следует, что $(dy^{(l)}/dT)_{p, \text{non}} \geq 0$ при $Q_{\text{non}}^{(\text{het})} \geq 0$, т.е. температурное смещение солевого состава невариантного раствора определяется исключительно знаком теплоты невариантного процесса. Поскольку в этом случае состояние раствора должно быть близко к границе устойчивости (т.е. раствор должен "предрасслаиваться"), данный вариант будет

абсолютно нехарактерен для водных растворов электролитов при умеренных температурах, но может быть реализован для неводных растворов органических веществ.

Практическое использование уравнений (19) и (21) осложняется еще и тем обстоятельством, что данные о парциальных молярных теплотах растворения твердых фаз в эвтонических растворах в литературе практически отсутствуют. Замена величин $L_{S_1}^{(S_1 \rightarrow l)}$ и $L_{S_2}^{(S_2 \rightarrow l)}$ на теплоты растворения твердых фаз в их бинарных растворах с концентрацией, равной суммарной концентрации компонентов в невариантной точке, рекомендованная в качестве грубого приближения при оценке температурного смещения точки равенства составов сосуществующих фаз в системах с твердыми растворами [1], представляется нам в данном случае неправомерной и, таким образом, оценка температурного смещения невариантной точки потребует обязательных калориметрических измерений.

В заключение еще раз подчеркнем, что все уравнения настоящей статьи записаны в преобразованном концентрационном пространстве, т.е. при использовании в качестве компонентов системы веществ, образующих в невариантной точке твердые фазы. Например, если в невариантной точке системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (2.186 моль Na_2SO_4 и 0.5057 моль K_2SO_4 на 1000 г H_2O , чему отвечает $y^{(l)} = 0.8121$ и $m_w^{(l)} = 20.623$) с раствором в качестве твердых фаз сосуществуют мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и глазерит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, то их концентрация составляет $0.5057/3 = 0.1686$ моль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ и $2.186 - 0.1686 = 2.017$ моль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ на $(1000 - 2.017 \times 18.0152) = 963.66$ г H_2O , и следовательно, при таком рассмотрении $y^{(l)} = 0.9229$, а $m_w^{(l)} = 24.470$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Румянцев А.В., Чарыков Н.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1414.
2. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 10.
3. Филиппов В.К., Соколов В.А. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 8. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 3–34.
4. Сторонкин А.В., Морачевский А.Г., Смирнова Н.А. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. С. 1213.
5. Чарыков Н.А., Румянцев А.В. // Журн. физ. химии. В печати.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ
В РЯДАХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ИЗ *n*-АЛКАНОВ

© 1999 г. И. А. Агафонов, И. К. Гаркушин, Т. Т. Мифтахов

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 07.04.98 г.

Методом низкотемпературного дифференциального термического анализа изучено 45 двухкомпонентных систем, составляющих пять рядов систем из *n*-алканов с постоянным компонентом внутри каждого ряда. Рассмотрены тенденции изменения вида фазовых диаграмм систем внутри рядов. Изучены закономерности появления первой эвтектической системы в каждом ряду.

Системы из *n*-алканов представляют интерес с нескольких точек зрения. Во-первых, индивидуальные *n*-алканы и их смеси, отвечающие точкам невариантных равновесий в системах, являются перспективными фазопереходными рабочими телами для низкотемпературных тепловых аккумуляторов. Во-вторых, фазовые диаграммы этих систем обладают исключительным многообразием геометрических образов, отвечающих различным фазовым превращениям и представляют интерес для развития физико-химического анализа.

Цель данной работы – изучение фазовых диаграмм в рядах двухкомпонентных систем, образованных *n*-алканами; выявление закономерностей изменения вида диаграмм; определение физико-химических свойств двухкомпонентных смесей.

Предварительно был проведен обзор литературы по системам из *n*-алканов, исследованным к настоящему времени. Несмотря на значительный объем изученных двухкомпонентных систем из *n*-алканов, практически для всех систем приведена неполная информация по фазовым равновесиям. Помимо этого системы, исследовавшиеся в различное время, имеют разную степень изученности. Особенностью систем из *n*-алканов является, во-первых, отсутствие двойных соединений, а, во-вторых, многообразие кристаллических форм для индивидуальных веществ. Индивидуальные *n*-алканы в твердом состоянии образуют монокристаллы, относящиеся к четырем сингониям в зависимости от температуры и числа углеродных атомов в молекуле: это гексагональная (α -фаза), ромбическая (β -фаза), моноклинная (γ -фаза) и триклинная (δ -фаза) [1]. Закономерности кристаллизации или полиморфного превращения углеводородов в ту или иную формы в зависимости от длин их молекул достаточно сложны. Для *n*-алканов с $n = 12, 14, 16, 18$ и 20 ниже температуры плавления характерна триклинная сингония, а для *n*-алканов с $n = 11–43$ ниже температуры плавления – гексагональная сингония. Ниже $t_{пл}$ *n*-алка-

ны с $n = 11–33$ (n – нечетные), $34–43$ при дальнейшем охлаждении претерпевают полиморфное превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$, с $n = 22, 24$ – превращение $\alpha \rightleftharpoons \delta$, с $n = 26, 28, 30, 32$ – превращение $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ (n – число углеродных атомов в молекуле *n*-алкана) [2].

Первоначально предполагалось, что фактором, однозначно влияющим на вид фазовой диаграммы системы из *n*-алканов, является разность в длинах молекул компонентов. В литературе указывалось, что при разнице в длинах молекул, составляющей 10%, система является эвтектической [3]. Однако анализ данных литературы по системам не подтверждает этого факта. Разница в длинах молекул компонентов не является приоритетной причиной различных форм фазовых взаимодействий в системах: при разнице в одну структурную единицу (CH_2 , гомологическую разность) может образовываться эвтектика ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ – $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$; длина молекулы второго компонента превышает длину молекулы первого на 6.5% [2]), а при разнице в 6 единиц ($n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ – $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$, $\Delta A = 18.9\%$ [3]) образуются непрерывные твердые растворы. Хотя нельзя отрицать влияния фактора длины, следует обратить внимание на структуру компонентов. Для структур наблюдается ряд зависимостей:

– при взаимодействии компонентов одноподобных структур (α – α , β – β , γ – γ) компоненты образуют непрерывные ряды твердых растворов;

– при различиях в структурах исходных компонентов возможны варианты.

1) Взаимодействие компонентов по типу α – δ приводит к образованию перитектических систем, если δ -форма присуща высокотемпературному компоненту системы, и эвтектических или систем с минимумом твердых растворов, если она присуща низкотемпературному компоненту.

2) Взаимодействие β – δ приводит к образованию эвтектоида или твердых растворов (относи-

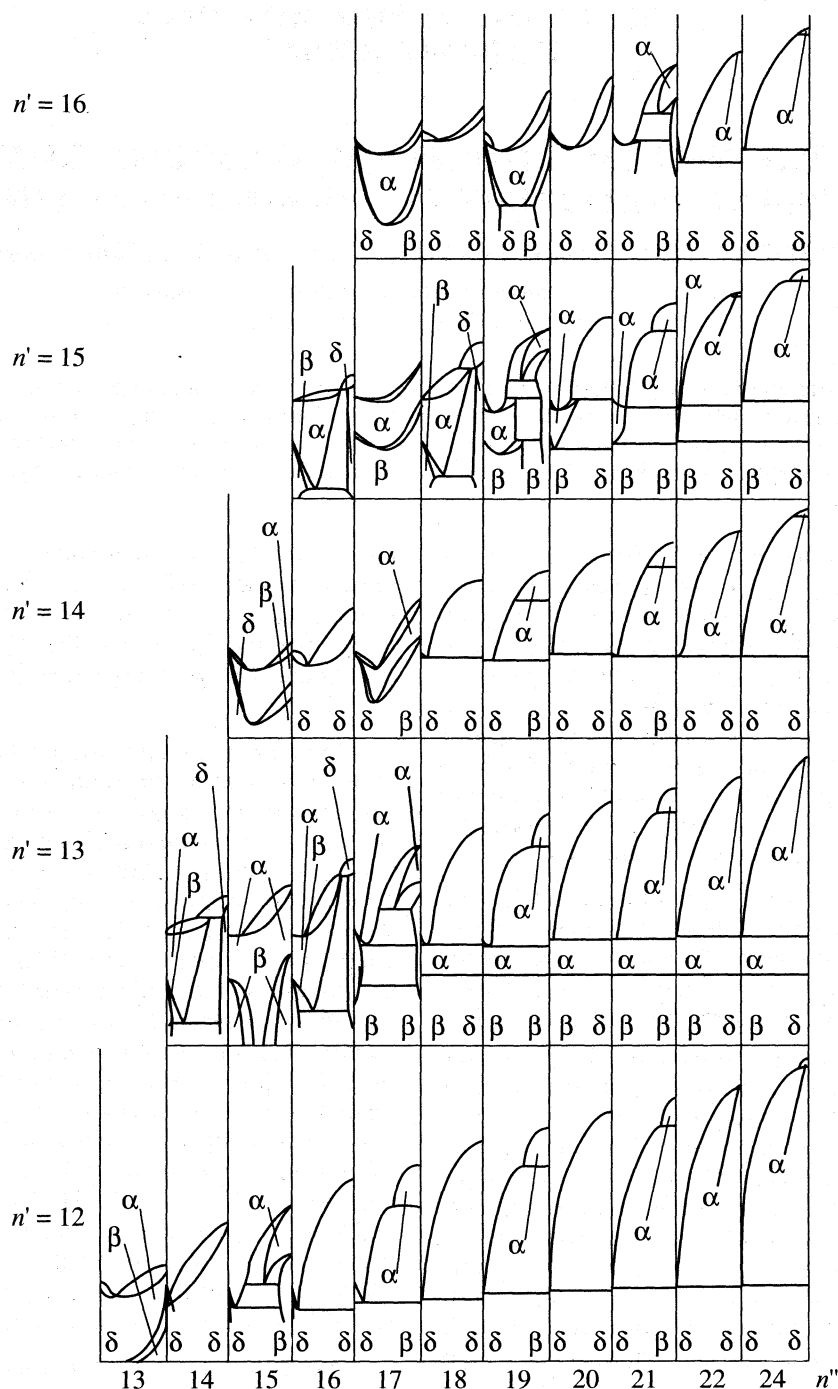


Рис. 1. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем из *n*-алканов, построенные по экспериментальным данным (схема): n' и n'' — число углеродных атомов в молекулах низкоплавкого и высокоплавкого компонентов соответственно.

тельная разница в длинах молекул компонентов больше в первом случае).

3) Взаимодействие β - γ рассматривается только для одной системы при значительной разнице в длинах молекул (система n -C₂₀H₄₂- n -C₃₀H₆₂, разница в углеродном составе компонентов составляет 10 атомов, $\Delta A = 46\%$ [3]). Поэтому нельзя с уверенностью сказать как будут вести себя веще-

ства, относящиеся к этим типам структур, при небольшой разнице в длинах молекул.

Как уже было сказано, несмотря на обширное число исследованных систем, имеется недостаток данных по фазовым диаграммам. Вышеприведенные закономерности базируются на данных литературных источников [2-4], в которых приведена информация по морфологии фазовых диаграмм и сопоставлению вида диаграмм и сведений о кри-

таллической структуре индивидуальных компонентов.

Влияние длины должно прежде всего сказываться на тенденции изменения вида фазовых диаграмм систем при последовательно возрастающем различии этого параметра у компонентов. Для детального рассмотрения этого фактора в ходе исследований рассматривались ряды систем из *n*-алканов с одним постоянным компонентом в каждом ряду. Вторым компонентом являлись последовательно члены гомологического ряда от додекана до гексадекана. В качестве рядообразующего компонента выступали углеводороды от додекана до гексадекана. Предполагалось развитие ряда в соответствии с морфологическим треугольником двух- и трехкомпонентных систем [5]: при возрастании различий в длинах углеродных цепей в системах будут последовательно образовываться непрерывные твердые растворы без экстремумов, с экстремумами, эвтектика с ограниченными твердыми растворами, область которых по мере развития ряда уменьшается, наконец, эвтектическая система без растворимости между компонентами в твердом состоянии.

Исследование систем проводили на установке дифференциального термического анализа (ДТА), включающей датчик термо-ЭДС, блок нагрева-охлаждения, регистрирующий блок. Исследования осуществляли в диапазоне температур $-35 \dots +55^\circ\text{C}$. Точность определения температуры составляла ± 0.2 К. Энтальпия плавления смесей определялась методом сравнения дифференциальных пиков исследуемых смесей с пиками эталонных веществ. Калибровка установки осуществлялась по *n*-алканам, температура плавления которых была предварительно подтверждена методом визуально-политермического анализа. Использованы реактивы заводского изготовления квалификации "ч", которые по результатам хроматографического анализа соответствуют указанной чистоте. Качественному определению состава невариантных точек способствовало использование малых навесок ($0.01 \dots 0.02$ г), за счет чего достигалось четкое разделение пиков кривых ДТА.

На основании проведенного эксперимента были построены пять рядов систем, включающие 45 систем. Схематически исследованные системы представлены на рис. 1. Несколько фазовых диаграмм отдельных систем представлены на рис. 2–4. Характеристики некоторых особых точек ликвидусов в данных системах приведены в табл. 1 (в таблице значком * обозначены минимумы твердых растворов, а значком ** – перитектики). Показано, что с возрастанием молекулярной массы рядообразующего компонента увеличивалась разность в длинах молекул компонентов в

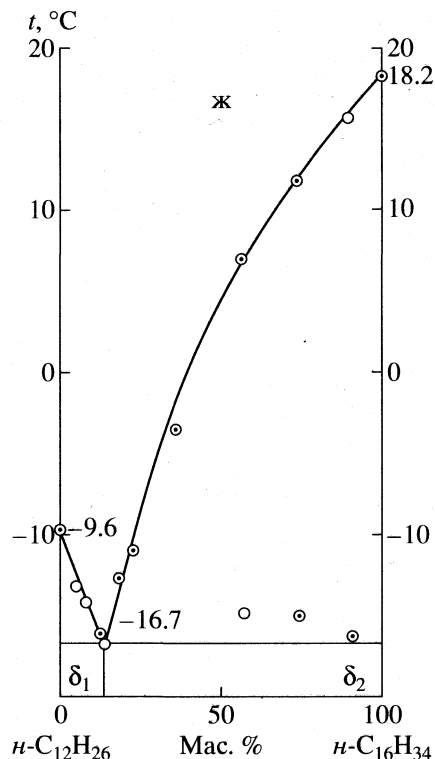


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы додекан–гексадекан.

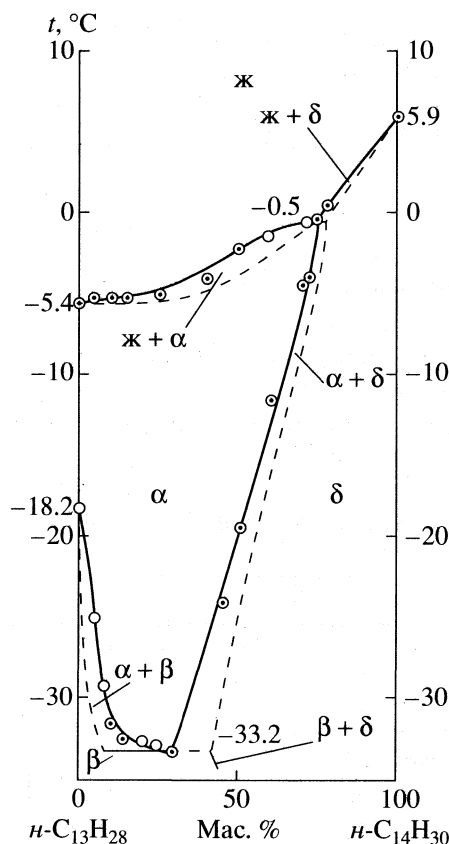


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы тридекан–тетрадекан.

Таблица 1. Характеристики некоторых особых точек ликвидуса

n_2	Параметры эвтектики или минимума твердых растворов		Параметры переходной точки или перитектики		n_2	Параметры эвтектики или минимума твердых растворов		Параметры переходной точки или перитектики	
	x_2 , мас. %	$t_{пл}$, °C	x_2 , мас. %	$t_{пл}$, °C		x_2 , мас. %	$t_{пл}$, °C	x_2 , мас. %	$t_{пл}$, °C
Ряд додекана					Ряд тетрадекана				
13	26.5*	-13.7	—	—	18	12.0	1.1	—	—
14	10.0	-15.1	—	—	19	15.1	1.1	60.0	21.5
15	16.3	-16.0	59.0	-13	20	9.4	1.4	—	—
16	13.0	-16.7	—	—	21	7.1	2.0	72.7	32.5
17	15.2	-14.9	59.5	10.5	22	3.0	4.0	97.0	43.0
18	7.0	-14.1	—	—	24	3.0	5.4	72.1	48.1
19	5.0	-12.4	65.0	21.75	Ряд пентадекана				
20	3.0	-11.2	—	—	16	—	—	87.5**	15.7
21	1.0	-10.8	77.1	32.5	17	10.4*	9.6	—	—
22	2.0	-10.5	94.7	43	18	10.0*	8.8	84.0**	23.8
24	1.0	-9.8	88.3	48.1	19	8.0*	8.5	26.0**	10.9
Ряд тридекана					20	5.0*	8.9	6.1**	10.4
14	—	—	75.0**	-0.5	21	10.0	7.4	72.1	32.5
15	19.9*	-5.4	—	—	22	9.0	7.9	84.1	43.0
16	12.6*	-6.2	—	—	24	5.8	9.4	90.0	48.1
17	12.1	-8.2	60.3	5.4	Ряд гексадекана				
18	10.1	-8.2	—	—	17	15.0*	17.2	—	—
19	9.0	-8.3	70.0	21.5	18	6.0*	16.8	—	—
20	6.0	-6.5	—	—	19	7.5*	16.2	—	—
21	2.5	-5.9	65.1	32.5	20	9.0*	17.1	—	—
22	3.0	-5.6	93.8	43.0	21	8.0*	14.4	41.0**	17.9
24	1.0	-5.4	89.5	48.1	22	5.0	16.2	—	43.0
Ряд тетрадекана					24	8.0	17.2	74.0	48.1
15	11.0*	2.9	3.5**	3.9					
16	13.1*	2.3	—	—					
17	11.0*	1.4	3.0**	2.6					

Обозначения: n_2 – количество углеродных атомов в молекуле второго компонента, x_2 – содержание в системе второго компонента.

первой эвтектической системе внутри каждого ряда. Первая эвтектическая система появляется:

– в ряду додекана – в системе $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}\text{--}n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ (относительная разность в длинах молекул компонентов $\Delta A = 14.3\%$);

– в ряду тридекана – в системе $n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}\text{--}n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ ($\Delta A = 26.9\%$);

Таблица 2. Характеристики перспективных фазопереходных смесей

Система	x_2 , %	$t_{пл}$, °C	ΔH , Дж/г
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}\text{--}n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$	10.0	-15.1	192
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}\text{--}n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$	16.3	-16.0	181
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}\text{--}n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$	13.0	-16.7	197
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}\text{--}n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$	7.0	-14.1	175
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}\text{--}n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$	5.0	-12.4	195
$n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}\text{--}n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$	10.1	-8.2	171
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}\text{--}n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$	15.1	1.1	215
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}\text{--}n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$	7.1	2.0	213

– в ряду тетрадекана – в системе $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}\text{--}n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ ($\Delta A = 25.0\%$);

– в ряду пентадекана – в системе $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}\text{--}n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$ ($\Delta A = 35.7\%$);

– в ряду гексадекана – в системе $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}\text{--}n\text{-C}_{22}\text{H}_{44}$ ($\Delta A = 33.7\%$).

Компоненты первых эвтектических систем в каждом ряду были близки по кристаллической структуре. Из этого следует, что возможность образования эвтектики зависит не только от относительной разницы в длинах молекул компонентов, но и от абсолютной длины молекул компонентов (числа углеродных атомов в их молекулах). Также о структуре: раньше считалось, что вероятность образования эвтектики для системы “ n -алкан с четным n – n -алкан с нечетным n ” выше, чем для систем, образованных компонентами с однотипным n [3]. Из приведенных выше данных видно, что действует обратное правило.

Эксперимент позволил выявить несколько эвтектических смесей, обладающих сравнительно высокой удельной энтальпией плавления. Ука-

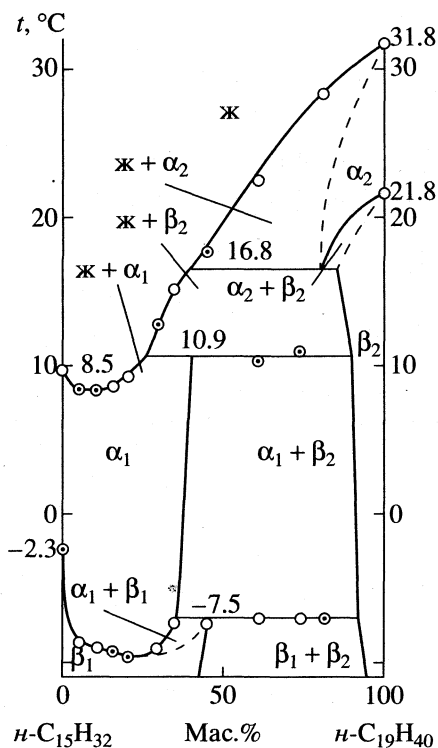


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы пентадекан–нонадекан.

занные составы могут быть рекомендованы для использования в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов и представлены в табл. 2. Любопытно, что все наиболее энергоемкие смеси в системах являются эвтектическими.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-02-04786).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Переверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Роцин Ю.Н. Производство парафинов. М.: Химия, 1973. 224 с.
2. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992. 272 с.
3. Нечитайло Н.А., Равич Г.Б. // Физико-химический анализ. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 180–208.
4. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
5. Трунин А.С., Саркисов А.Г., Писарев В.В., Ефимова Г.А. // Поволжская межзональная науч.-метод. конф. по прикладной геометрии, инженерной графике и стандартизации. Куйбышев, 1973. С. 101–108.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.7

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O ПРИ 25°C В ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИПСА

© 1999 г. Л. Солиев

Таджикский государственный педагогический университет им. К. Джуроева, Душанбе

Поступила в редакцию 09.04.98 г.

Методом трансляции исследованы фазовые равновесия в системе Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O при 25°C в области кристаллизации гипса. Установлено, что гипс как равновесная твердая фаза участвует в формировании 16 невариантных точек, 43 моновариантных кривых и 41 дивариантных полей. Построен фрагмент диаграммы фазовых равновесий исследуемой системы в области кристаллизации гипса.

Закономерности фазовых равновесий в шестикомпонентной взаимной системе Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O определяют условия минералообразования “морского” типа и переработки морских соляных отложений. Гипс как одна из равновесных твердых фаз исследуемой системы в силу своей малой растворимости занимает ее значительную часть. Представляет интерес знание парагенезиса (совместной кристаллизации) гипса с другими равновесными твердыми фазами системы на различных уровнях ее вариантности и формирования соответствующих геометрических образов. Равновесие в приведенной системе ранее изучалось методом растворимости преимущественно в областях насыщения галитом [1]. Имеются также работы, где сделана попытка рассчитать состояние парагенезиса фаз в невариантных точках системы методом минимизации энергии Гиббса [2, 3].

В данной работе рассмотрены результаты исследования фазовых равновесий системы Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O в области кристаллизации гипса методом трансляции [4]. Метод трансляции основан на принципе совместимости элементов строения частных составляющих систем из n компонентов с элементами строения общей системы из $n + 1$ компонентов. Требования к применению метода трансляции рассмотрены в [5]. Метод трансляции позволяет на основании данных о фазовых равновесиях в частных составляющих системы прогнозировать фазовые равновесия для общей системы и построить ее полную замкнутую фазовую диаграмму [6]. Ранее этим методом была построена фазовая диаграмма исследуемой системы в областях кристаллизации арканита [7], леонита и шенита [8], каинита [9], сильвина [10] и астраханита [11].

В области пятикомпонентного состава исследуемой системы гипс участвует в формировании следующих невариантных точек [7]. Система

Na₂SO₄–K₂SO₄–MgSO₄–CaSO₄–H₂O: E_8^5 = Гп, Ас, Пг, Эпс; E_9^5 = Гп, Ас, Гб, Сн; E_{14}^5 = Гп, Ас, Пг, Сн; Система K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O: E_{33}^5 = Гп, Пг, Сн, Эпс; E_{34}^5 = Гп, Кр, Си, Са. 6; E_{35}^5 = Гп, Кр, Тх, Са. 6; E_{36}^5 = Гп, Би, Кр, Тх; E_{37}^5 = Гп, Каи, Ск, Эпс; E_{38}^5 = Гп, Кр, Ск, Мг. 5; E_{39}^5 = Гп, Кр, Мг. 5; Мг. 4; E_{40}^5 = Гп, Би, Кр, Мг. 4; E_{44}^5 = Гп, Каи, Кр, Ск; E_{45}^5 = Гп, Каи, Си; E_{46}^5 = Гп, Каи, Си, Сн; E_{47}^5 = Гп, Каи, Сн, Эпс; Система Na, K, Ca||SO₄, Cl–H₂O: E_{48}^5 = Гп, Га, Гб, Сн; E_{51}^5 = Гп, Га, Си, Са. 6; E_{55}^5 = Гп, Га, Си, Сн; Система Na, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O: E_{57}^5 = Гп, Га, Тх, Са. 6; E_{58}^5 = Гп, Ас, Га, Гб; E_{59}^5 = Гп, Ас, Га, Эпс; E_{62}^5 = Гп, Би, Га, Тх; E_{64}^5 = Гп, Га, Ск, Эпс; E_{65}^5 = Гп, Га, Ск, Мг. 5; E_{66}^5 = Гп, Га, Мг. 4, Мг. 5; E_{67}^5 = Гп, Га, Би, Мг. 4.

Здесь и далее буквой E обозначена невариантная точка с верхним индексом, указывающим на ее кратность, и нижним индексом, указывающим на ее порядковый номер. Порядковые номера невариантных точек для удобства изложения материала сохранены, как в работе [7]. Приняты следующие обозначения: Ас – астраханит Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O, Гп – гипс CaSO₄ · 2H₂O, Пг – полигалит K₂SO₄ · MgSO₄ · 2CaSO₄ · 2H₂O, Эпс – эпсомит MgSO₄ · 7H₂O, Гб – глауберит Na₂SO₄ · CaSO₄, Сн – сингенит K₂SO₄ · CaSO₄ · H₂O, Кр – карналлит KCl · MgCl₂ · 6H₂O, Си – сильвин KCl, Са. 6 – CaCl₂ · 6H₂O, Би – бишофит MgCl₂ · 6H₂O, Тх – тахидрит CaCl₂ · 2MgCl₂ · 12H₂O, Каи – каинит KCl · MgSO₄ · 3H₂O, Ск – сакиит

$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Mg. 5 – $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Mg. 4 – $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Га – галит NaCl .

Схематическая диаграмма фазовых равновесий исследуемой системы в области пятикомпонентного состава с участием гипса приведена на рис. 1. На ней отражены все элементы строения диаграммы фазовых равновесий (инвариантные точки, моновариантные кривые и дивариантные поля) и их взаимное расположение. Фазовый состав пяттерных инвариантных точек приведен выше. Фазовый состав дивариантных полей отражен на диаграмме (рис. 1). Фазовый состав моновариантных кривых, проходящих между пяттерными инвариантными точками, таков:

$$\begin{aligned} E_8^5 \text{ Гп, Ас, Пг} E_{14}^5; E_{35}^5 \text{ Гп, Кр, Тх} E_{36}^5; E_{39}^5 \text{ Гп, Mg.4, Mg.5} E_{66}^5; \\ E_8^5 \text{ Гп, Пг, Эпс} E_{33}^5; E_{35}^5 \text{ Гп, Тх, Са.6} E_{57}^5; E_{40}^5 \text{ Гп, Би, Mg.4} E_{67}^5; \\ E_8^5 \text{ Гп, Ас, Эпс} E_{59}^5; E_{36}^5 \text{ Гп, Би, Кр} E_{40}^5; E_{44}^5 \text{ Гп, Каи, Кр} E_{45}^5; \\ E_9^5 \text{ Гп, Ас, Сн} E_{14}^5; E_{36}^5 \text{ Гп, Би, Тх} E_{62}^5; E_{45}^5 \text{ Гп, Каи, Си} E_{46}^5; \\ E_9^5 \text{ Гп, Гб, Сн} E_{48}^5; E_{37}^5 \text{ Гп, Каи, Ск} E_{44}^5; E_{46}^5 \text{ Гп, Каи, Си} E_{47}^5; \\ E_9^5 \text{ Гп, Гб, Ас} E_{58}^5; E_{37}^5 \text{ Гп, Каи, Эпс} E_{47}^5; E_{46}^5 \text{ Гп, Си, Сн} E_{55}^5; \\ E_{14}^5 \text{ Гп, Пг, Сн} E_{33}^5; E_{37}^5 \text{ Гп, Ск, Эпс} E_{64}^5; E_{48}^5 \text{ Гп, Га, Сн} E_{55}^5; \\ E_{33}^5 \text{ Гп, Сн, Эпс} E_{47}^5; E_{38}^5 \text{ Гп, Кр, Mg.5} E_{39}^5; E_{48}^5 \text{ Гп, Га, Гб} E_{58}^5; \\ E_{34}^5 \text{ Гп, Кр, Са.6} E_{35}^5; E_{38}^5 \text{ Гп, Кр, Ск} E_{44}^5; E_{51}^5 \text{ Гп, Га, Си} E_{55}^5; \\ E_{34}^5 \text{ Гп, Кр, Си} E_{45}^5; E_{38}^5 \text{ Гп, Ск, Mg.5} E_{65}^5; E_{51}^5 \text{ Гп, Га, Са.6} E_{57}^5; \\ E_{34}^5 \text{ Гп, Си, Са.6} E_{51}^5; E_{39}^5 \text{ Гп, Кр, Mg.4} E_{40}^5; E_{57}^5 \text{ Гп, Тх, Га} E_{62}^5; \\ E_{58}^5 \text{ Гп, Га, Ас} E_{59}^5; E_{62}^5 \text{ Гп, Би, Га} E_{67}^5; E_{65}^5 \text{ Гп, Га, Mg.5} E_{66}^5; \\ E_{59}^5 \text{ Гп, Га, Эпс} E_{64}^5; E_{64}^5 \text{ Гп, Га, Ск} E_{65}^5; E_{66}^5 \text{ Гп, Га, Mg.4} E_{67}^5. \end{aligned}$$

Трансляция пяттерных инвариантных точек в область шестикомпонентного состава системы, согласно методике, описанной в [5], дает следующие шестерные инвариантные точки с набором равновесных твердых фаз:

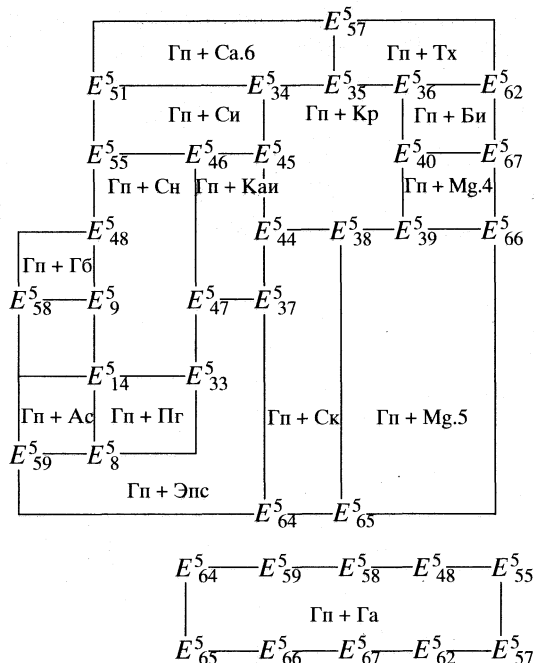
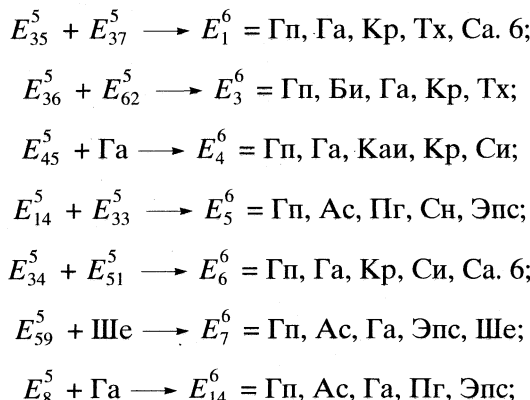


Рис. 1. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na, К, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O при 25°С в области кристаллизации гипса на уровне пятикомпонентного состава.

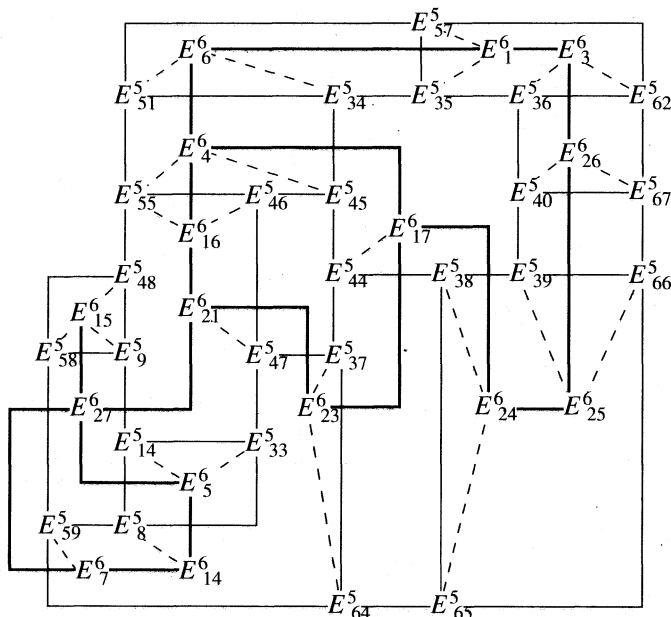
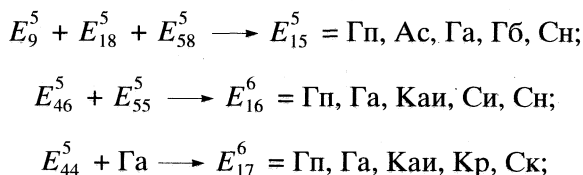
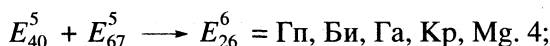
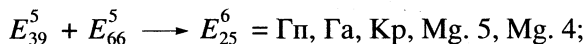
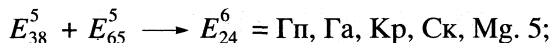
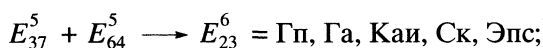
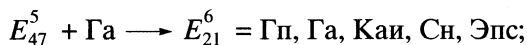


Рис. 2. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na, К, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O при 25°С в области кристаллизации гипса на уровне шестикомпонентного состава.



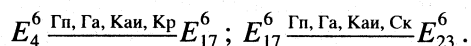
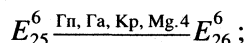
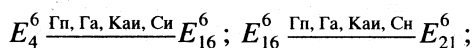
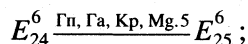
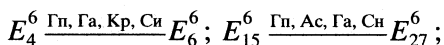
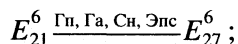
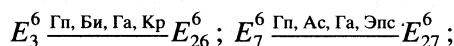
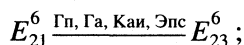
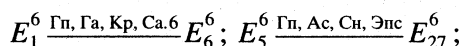
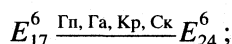
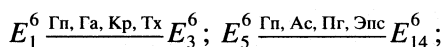
Фазовый состав (РТФ – равновесные твердые фазы) и контуры дивариантных полей (КДП, рис. 2) тринасыщения на изотерме 25°C системы Na, K, Mg, Ca || SO₄, Cl–H₂O в области кристаллизации гипса

РТФ	КДП	РТФ	КДП	РТФ	КДП	РТФ	КДП
Гп, Ас, Пг	$E_8^5 - - - E_{14}^6$ $E_{14}^5 - - - E_5^6$	Гп, Кр, Mg.5	$E_{38}^5 - - - E_{24}^6$ $E_{39}^5 - - - E_{25}^6$	Гп, Сн, Эпс	$E_{33}^5 - - - E_5^6$ $E_{47}^5 - - - E_4^6$	Гп, Кай, Сн	$E_{40}^5 - - - E_{16}^6$ $E_{47}^5 - - - E_{21}^6$
Гп, Пг, Эпс	$E_8^5 - - - E_{14}^6$ $E_{33}^5 - - - E_5^6$	Гп, Кр, Ск	$E_{38}^5 - - - E_{24}^6$ $E_{44}^5 - - - E_{17}^6$	Гп, Кр, Са.6	$E_{34}^5 - - - E_6^6$ $E_{35}^5 - - - E_1^6$	Гп, Си, Сн	$E_{46}^5 - - - E_{16}^6$ $E_{55}^5 - - - \quad \quad$
Гп, Ас, Эпс	$E_8^5 - E_{14}^6 - E_5^6$ $E_{59}^5 - E_7^6 - E_{27}^6$	Гп, Ск, Mg.5	$E_{38}^5 - - - E_{24}^6$ $E_{65}^5 - - - \quad \quad$	Гп, Кр, Си	$E_{34}^5 - - - E_6^6$ $E_{45}^5 - - - E_4^6$	Гп, Га, Сн	$E_{48}^5 - E_{15}^6 - E_{27}^6$ $E_{55}^5 - E_{16}^6 - E_{21}^6$
Гп, Ас, Сн	$E_9^5 - E_{15}^6 - E_{27}^6$ $E_{14}^5 - - - E_5^6$	Гп, Кр, Mg.5	$E_{39}^5 - - - E_{25}^6$ $E_{40}^5 - - - E_{26}^6$	Гп, Си, Са.6	$E_{34}^5 - - - E_6^6$ $E_{51}^5 - - - \quad \quad$	Гп, Га, Гб	$E_{48}^5 - - - E_{15}^6$ $E_{58}^5 - - - \quad \quad$
Гп, Гб, Сн	$E_9^5 - - - E_{15}^6$ $E_{18}^5 - - - \quad \quad$	Гп, Га, Си	$E_{51}^5 - E_6^6 - E_4^6$ $E_{55}^5 - - - E_{16}^6$	Гп, Кр, Тх	$E_{35}^5 - - - E_1^6$ $E_{36}^5 - - - E_3^6$	Гп, Га, Ск	$E_{64}^5 - E_{23}^6 - E_{17}^6$ $E_{65}^5 - - - E_{24}^6$
Гп, Ас, Гб	$E_9^5 - - - E_{15}^6$ $E_{58}^5 - - - \quad \quad$	Гп, Га, Са.	$E_{51}^5 - - - E_6^6$ $E_{57}^5 - - - E_1^6$	Гп, Тх, Са.6	$E_{35}^5 - - - E_1^6$ $E_{57}^5 - - - \quad \quad$	Гп, Га, Mg.5	$E_{65}^5 - - - E_{24}^6$ $E_{66}^5 - - - E_{25}^6$
Гп, Пг, Сн	$E_{14}^5 - - - E_5^6$ $E_{33}^5 - - - \quad \quad$	Гп, Га, Тх	$E_{57}^5 - - - E_1^6$ $E_{62}^5 - - - E_3^6$	Гп, Би, Кр	$E_{36}^5 - - - E_3^6$ $E_{40}^5 - - - E_{26}^6$	Гп, Га, Mg.4	$E_{66}^5 - - - E_{25}^6$ $E_{67}^5 - - - E_{26}^6$
Гп, Би, Тх	$E_{36}^5 - - - E_3^6$ $E_{62}^5 - - - \quad \quad$	Гп, Ас, Га	$E_{58}^5 - E_{15}^6 - E_{27}^6$ $E_{59}^5 - - - E_7^6$	Гп, Mg.4, Mg.5	$E_{39}^5 - - - E_{25}^6$ $E_{66}^5 - - - \quad \quad$	Гп, Га, Кр	$E_6^6 - E_1^6 - E_3^6 - E_{26}^6$ $E_4^6 - E_{17}^6 - E_{24}^6 - E_{25}^6$
Гп, Кай, Ск	$E_{37}^5 - - - E_{23}^6$ $E_{44}^5 - - - E_{17}^6$	Гп, Га, Эпс	$E_{59}^5 - E_{25}^6 - E_{27}^6$ $E_{64}^5 - E_{25}^6 - E_{21}^6$	Гп, Би, Mg.4	$E_{40}^5 - - - E_{26}^6$ $E_{67}^5 - - - \quad \quad$	Гп, Га, Кай	$E_{16}^5 - E_4^6 - E_{17}^6$ $E_{21}^6 - \quad \quad - E_{23}^6$
Гп, Кай, Эпс	$E_{37}^5 - - - E_{23}^6$ $E_{47}^5 - - - E_{21}^6$	Гп, Га, Би	$E_{62}^5 - - - E_3^6$ $E_{67}^5 - - - E_{26}^6$	Гп, Кай, Кр	$E_{44}^5 - - - E_{17}^6$ $E_{45}^5 - - - E_4^6$		
Гп, Ск, Эпс	$E_{37}^5 - - - E_{23}^6$ $E_{64}^5 - - - \quad \quad$			Гп, Кай, Си	$E_{45}^5 - - - E_{45}^6$ $E_{46}^5 - - - E_{16}^6$		



На рис. 2 приведена схематическая диаграмма фазовых равновесий исследуемого фрагмента системы в области шестикомпонентного состава. На рис. 2 смещены элементы строения диаграммы в областях пяти- и шестикомпонентного составов. Тонкие сплошные линии отражают моновариантные кривые области пятикомпонентного состава, а толстые сплошные линии – моновариантные кривые области шестикомпонентного состава. Пунктирные линии указывают направления трансляции пятерных невариантных точек.

Фазовый состав равновесных твердых фаз, характерных для пятерных невариантных точек и проходящих между ними моновариантных кривых, шестерных невариантных точек приведен выше. Для моновариантных кривых, проходящих между шестерными невариантными точками, характерен следующий фазовый состав осадков:



Исследуемая система в области кристаллизации гипса характеризуется наличием 41 дивариантных полей тринасыщения, 39 из которых образованы в результате трансляции моновариантных кривых области пятикомпонентного состава, а два поля (Гп + Га + Кр и Гп + Га + Каи) – как результат оконтуривания поверхности системы невариантными точками и проходящими между ними моновариантными кривыми области шестикомпонентного состава. Перечень дивариантных полей тринасыщения и их контуры на диаграмме исследуемой системы приведены в таблице.

Таким образом, гипс как равновесная твердая фаза участвует в формировании следующего количества геометрических образов системы Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O при 25°C в областях пяти- (N') и шестикомпонентного (N'') составов:

Область	N'	N''
Нонвариантные точки	26	16
Моновариантные кривые	39	43
Дивариантные поверхности	15	41

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по растворимости солевых систем // Под ред. А.Д. Пельш. Л.: Химия, 1975. Т. 2. Кн. 2. 552 с.
2. *Eugster H.P., Harvie C.F., Weare J.H.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1980. V. 44. № 9. P. 1335.
3. *Harvie C.F., Eugster H.P., Weare J.H.* // *Ibid.* 1982. V. 46. № 9. P. 1603.
4. *Горощенко Я.Г.* Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наук. думка, 1982. 264 с.
5. *Солиев Л.* Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем. М., 1987. 28 с. – Деп. в ВИНТИ 20.12.87, № 8950–В87.
6. *Солиев Л.* // *Журн. неорган. химии.* 1988. Т. 33. № 5. С. 1305.
7. *Солиев Л., Горощенко Я.Г.* // *Укр. хим. журн.* 1987. Т. 53. № 5. С. 461.
8. *Солиев Л.* // Там же. 1988. Т. 54. № 2. С. 121.
9. *Солиев Л.* // *Журн. неорган. химии.* 1992. Т. 37. № 9. С. 2106.
10. *Солиев Л.* // Там же. 1995. Т. 40. № 8. С. 1383.
11. *Солиев Л.* // Там же. 1997. Т. 42. № 5. С. 823.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.821'261:[536.422.1+536.7]

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ И СОСТАВА ПАРА НАД КАРБИДАМИ TiC_y

© 1999 г. Л. В. Зуева, А. И. Гусев

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург
Поступила в редакцию 13.04.98 г.

В интервале 1873–2673 К исследовано вакуумное испарение карбида титана TiC_y ($0.6 < y < 1.0$) с различным содержанием углерода. Определены зависимости скоростей испарения карбида TiC_y разного состава от температуры, найдены равновесные парциальные давления паров титана и углерода над карбидом титана TiC_y и коэффициенты испарения титана и углерода. Установлены зависимости энтальпий атомизации, образования и испарения от состава карбида титана TiC_y .

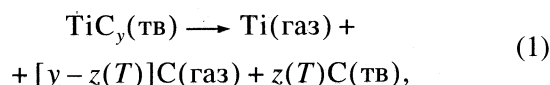
Одним из методов определения термодинамических свойств твердофазных соединений является изучение их испарения в вакууме при высокой температуре. Исследованию испарения (сублимации) нестехиометрических соединений внедрения, включая кубические карбиды MC_y с базисной структурой типа $B1$ ($NaCl$), посвящено много оригинальных работ, результаты которых обобщены в монографиях и справочниках [1–5]. Испарение нестехиометрических карбидов обладает рядом особенностей, из которых наиболее важные обусловлены наличием у карбидов областей гомогенности. При нагревании нестехиометрических карбидов MC_y в вакууме могут наблюдаться их сублимация или частичная диссоциация, сопровождающаяся испарением компонентов этих соединений.

Карбид титана TiC_y входит в группу нестехиометрических соединений внедрения, в неупорядоченном состоянии имеет кубическую структуру типа $B1$ ($NaCl$) и обладает исключительно широкой областью гомогенности кубической фазы – от $TiC_{0.48}$ до $TiC_{1.00}$ [5–7].

Масс-спектроскопическое изучение состава и давления пара над карбидом титана, испаряющимся при 2200–2500 К из графитовой эффузионной камеры (испарение при избытке свободного углерода), показало, что в парах наблюдаются атомарные титан и углерод, а также C_2 и C_3 ; молекулярные компоненты TiC отсутствуют [8, 9]. Давление пара титана над системой карбид титана–графит при 2383–2593 К, измеренное в работе [10] эффузионным методом Кнудсена, оказалось существенно больше, чем в других исследованиях. По-видимому, данные [10] по давлению завышены, так как не учтено испарение чистого графита через эффузионное отверстие. При $T > 2500$ К в парах над системой карбид титана–углерод были обнаружены Ti , TiC_2 , TiC_4 и C_3 [11]. По оценкам [4], при температуре ниже 2500 К основными

компонентами газовой фазы над системой карбид титана–углерод являются атомарные титан и углерод, а при $T > 2500$ К – Ti , C и C_3 . Согласно [8–10], в результате испарения при $2200\text{ К} < T \leq 2500\text{ К}$ и избытке свободного углерода карбид титана диссоциирует, причем атомарный титан выделяется в газообразном виде, а углерод – в твердом. Состав карбида титана, исследованного в [8–11], не известен, но, судя по условиям экспериментов, он был близок к стехиометрическому $TiC_{1.0}$.

Изучение испарения карбида титана $TiC_{0.97}$ при 2773 К методом Ленгмюра показало, что в этих условиях карбид титана испаряется конгруэнтно, причем в паре преобладают одноатомные частицы титана и углерода [12]. Состав карбида TiC_y заметно влияет на давление пара: с уменьшением содержания углерода давление пара титана монотонно растет от 1×10^{-9} атм (10×10^{-5} Па) для $TiC_{0.91}$ до 2×10^{-6} атм (0.2 Па) для $TiC_{0.55}$ [7]. По данным [5, 13], полученным методом Ленгмюра, в области температур 1873–2673 К реакция испарения и диссоциации карбида $TiC_{0.91}$ имеет вид



где $z(T) = y$ при $T \leq 2100$ К, а при увеличении температуры от 2100 до 2273 К величина $z(T)$ уменьшается от y до 0; при $T \geq 2273$ К значение $z(T) = 0$. Согласно [5, 13], давление пара титана над карбидом $TiC_{0.91}$ при 1900 К составляет $\sim 6 \times 10^{-5}$ Па, что близко к результатам [7].

В целом из анализа литературных данных следует, что испарение карбида титана исследовали в основном вблизи верхней границы области гомогенности кубической фазы – на образцах TiC_y с $y > 0.9$ [3–5, 7–13]. Испарение карбида TiC_y с различным содержанием углерода y изучалось только

при 1900 К [7]. Во всех работах предполагалось, что коэффициент испарения равен единице, хотя в случае испарения, сопровождаемого диссоциацией, он меньше единицы. Количественно результаты [7–13] по давлению пара титана различаются в 2–40 раз. Таким образом, в литературе отсутствуют экспериментальные данные по испарению карбида титана TiC_y во всей области гомогенности кубической фазы, нет сведений о влиянии нестехиометрии на параметры испарения.

В настоящей работе изучено испарение кубического карбида титана TiC_y ($0.6 < y < 1.0$) с разным содержанием углерода при температуре 1873–2673 К в вакууме 0.0013 Па (1×10^{-5} мм рт. ст.). При $T > 1300$ –1500 К термодинамически равновесно только неупорядоченное состояние нестехиометрических карбидов [5, 6, 14], поэтому все результаты относятся именно к неупорядоченному карбиду титана TiC_y .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы TiC_y ($0.6 < y \leq 0.93$) были синтезированы твердофазным спеканием смеси порошков металлического титана Ti и карбида титана $TiC_{0.94}$ в вакууме 0.0013 Па (1×10^{-5} мм рт. ст) при температуре 2000 К в течение 6 ч. Все полученные образцы TiC_y содержали только одну фазу со структурой B1 (NaCl) и были гомогенны (расщепление дублетов рентгеновских отражений CuK_{α_1} и CuK_{α_2} наблюдалось уже для линии $(311)_{B1}$). Содержание металлических примесей в синтезированных карбидах не превышало 0.02 мас. %. Испарение изучали на цилиндрических образцах TiC_y диаметром 14–15 мм и высотой 4–10 мм. Химический состав, пористость, периоды кристаллической решетки на поверхности и в объеме образцов карбида титана приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики образцов карбида титана TiC_y , использованных для изучения испарения

T_n , К	t_n , ч	P , %	Содержание элементов, мас. %					y	α_1 , нм	α_2 , нм
			Ti	$C_{связ}$	$C_{своб}$	O	N			
до испарения		18	86.30	13.49	нет	0.08	0.07	0.62	0.43129	0.43130
1873	54	15	86.04	13.59	0.07	0.11	0.05	0.63	0.43135	0.43132
2073	48	15	85.92	13.74	0.03	0.09	0.04	0.64	0.43142	0.43136
2273	36	13	86.23	13.47	нет	0.08	0.02	0.62	0.43131	0.43133
2473	20	11	86.26	13.51	нет	0.08	0.02	0.62	0.43133	0.43132
2673	2	8	86.18	13.62	нет	0.05	0.03	0.63	0.43136	0.43138
до испарения		26	84.32	15.08	нет	0.21	0.06	0.71	0.43195	0.43192
1873	54	22	84.40	15.04	0.18	0.21	0.04	0.71	0.43198	0.43197
2073	48	21	84.26	15.10	0.07	0.15	0.04	0.71	0.43204	0.43206
2273	36	17	84.30	15.36	нет	0.12	0.03	0.73	0.43220	0.43221
2473	20	13	84.32	15.31	нет	0.12	0.03	0.72	0.43218	0.43215
2673	2	9	84.39	15.34	нет	0.08	0.02	0.72	0.43218	0.43223
до испарения		31	82.79	16.65	нет	0.18	0.08	0.80	0.43242	0.43244
1873	54	27	82.82	16.60	0.28	0.17	0.07	0.80	0.43238	0.43241
2073	48	25	82.79	16.63	0.20	0.14	0.05	0.80	0.43244	0.43243
2273	36	20	82.71	16.71	0.18	0.10	0.03	0.81	0.43245	0.43249
2473	20	16	82.76	16.68	0.12	0.06	0.03	0.80	0.43243	0.43240
2673	2	11	82.61	16.80	нет	0.05	0.02	0.81	0.43246	0.43246
до испарения		35	80.62	18.61	0.17	0.20	0.06	0.92	0.43291	0.43274
1873	54	32	80.63	18.34	0.51	0.26	0.05	0.91	0.43288	0.43283
2073	48	28	80.36	18.25	0.54	0.33	0.05	0.91	0.43279	0.43276
2273	36	23	80.41	18.31	0.46	0.21	0.03	0.91	0.43283	0.43284
2473	20	18	80.54	18.36	0.34	0.07	0.03	0.91	0.43278	0.43281
2673	8	12	—	—	—	—	—	0.91	0.43276	—

Обозначения: T_n и t_n – температура и время испарения, P – пористость, y – содержание углерода, α_1 и α_2 – периоды кристаллической решетки на поверхности и в объеме образца соответственно.

Поскольку карбид титана имеет область гомогенности, не исключена возможность заметного изменения состава твердой фазы в результате испарения и наличия градиента концентрации углерода по толщине образца. Для выявления этого после испарения определяли период кристаллической решетки поверхностного слоя спеченного образца, затем образец растирали и снимали рентгенограмму с порошка, т.е. определяли период решетки в объеме образца. Совпадение периода решетки (в пределах ошибки измерений ± 0.00005 нм) на поверхности и в объеме образца после испарения свидетельствовало о стационарном режиме испарения.

Пористость определяли методом гидростатического взвешивания с последующим сопоставлением гидростатической и рентгеновской плотностей. Образцы перед гидростатическим взвешиванием покрывали тонким слоем водонепроницаемого лака. Параллельно для выявления того, была ли пористость в объеме образцов закрытой или открытой, проводили гидростатическое взвешивание образцов, не покрытых лаком. Масса образцов, не покрытых лаком, после гидростатического взвешивания практически не менялась, т.е. не происходило насыщения образцов водой; из этого следует, что пористость в объеме образцов была закрытой. Результаты измерений пористости образцов, покрытых и не покрытых лаком, совпадали в пределах точности измерений $\pm 1\%$.

В отсутствие пористости площадь испарения совпадает с геометрической площадью открытой поверхности S образца. Вследствие открытых поверхностных пор эффективная площадь испарения S_{eff} была больше геометрической площади испарения S образцов. Согласно [5, 13], в этом случае $S_{\text{eff}} = S[1 + (9\pi P^2/2)^{1/3}]$, где P – относительная пористость.

Для изучения испарения использовали установку, аналогичную подробно описанной в литературе [3]. Испарение карбида титана при 1873–2673 К изучали методом Ленгмюра, т.е. определяли скорость испарения $v = \Delta m/S_{\text{eff}}t$ по потере массы Δm с открытой поверхности S_{eff} образца, нагреваемого в течение времени t в вакууме. При испарении с открытой поверхности, т.е. в неравновесных условиях, скорость испарения не зависит от скорости конденсации, но совпадает с равновесной скоростью испарения при данной температуре [3–5, 15]; это выполняется, если остаточное давление в вакуумной камере не превышает 10 Па (~ 0.1 мм рт. ст.). Таким образом, по скорости стационарного вакуумного испарения можно найти равновесный параметр – давление насыщенного пара. Если переход конденсированной фазы в пар сопровождается ее диссоциацией, наблюдаемая скорость испарения и парциальные давления оказываются меньше равновесных; для учета этого вводится коэффициент испарения $\alpha \leq 1.0$.

Перед началом эксперимента образцы взвешивали и определяли их геометрические размеры. После выдержки в вакууме 0.0013 Па (1×10^{-5} мм рт. ст.) при требуемой температуре T в течение 2, 4 или 6 ч образец снова взвешивали и измеряли для определения потери массы и площади испарения. Площадь испарения определяли с учетом пористости как среднее между начальным (до опыта) и конечным (после нагрева) значениями. Испарение продолжали до установления неизменных для данной температуры общей скорости испарения v и периода кристаллической решетки на поверхности образца α_1 , т.е. до достижения стационарного режима испарения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Общее время вакуумного испарения образцов карбида титана составляло от 54 ч при 1873 К до 2–8 ч при 2673 К; с ростом температуры испарения от 1873 до 2673 К пористость образцов уменьшалась в 2–3 раза (табл. 1). Период кристаллической решетки на поверхности образцов после испарения колебался в пределах ± 0.0001 – 0.0002 нм относительно периода решетки на поверхности образца до испарения, т.е. фактически не менялся. Это указывает на постоянство состава карбидов TiC_y в случае вакуумного испарения при температуре ниже 2673 К.

В результате испарения карбидов TiC_y при $T < 2273$ К на поверхности образцов выделялся свободный углерод; при более высокой температуре испарения $T \geq 2273$ К свободного углерода на поверхности образцов TiC_y не было. Период решетки на поверхности образцов TiC_y во время испарения почти не менялся. Эти данные и результаты по скорости испарения позволяют считать, что в изученном интервале температур карбид титана TiC_y испаряется по реакции (1). Действительно, при $T < 2100$ К давление и скорость испарения металлического титана значительно больше давления и скорости испарения элементарного углерода [16]; вследствие этого выделяющийся углерод остается в основном в твердой фазе и непосредственно наблюдается на поверхности образцов. При уменьшении содержания углерода y в карбиде TiC_y (особенно при $y \leq 0.8$) количество выделяющегося на поверхности свободного углерода быстро уменьшается. При повышении температуры T скорость испарения углерода растет и при $T > 2300$ К на поверхности образцов TiC_y свободный углерод отсутствует. Выделение твердофазного углерода подтверждается тем, что в образцах TiC_y после испарения при температурах до 2273–2473 К содержание свободного углерода по сравнению с исходными образцами увеличилось, а общее содержание углерода осталось неизменным или незначительно увеличилось (табл. 1). При $T > 2273$ К, когда выделяющийся на поверх-

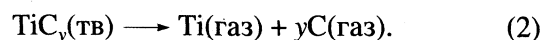
Таблица 2. Испарение карбида титана TiC_y ($T_{\text{и}}$ и $t_{\text{и}}$ – режим испарения; P и y – характеристики образцов после испарения; v (общая скорость испарения), p_{Ti} , p_{C} (парциальные давления), $R \ln K_p$, $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\text{obs}}$ – наблюдаемые параметры испарения)

$T_{\text{и}}, \text{K}$	$t_{\text{и}}, \text{K}$	$P, \%$	y	$V \times 10^8, \text{кг/м}^2 \text{с}$	$p_{\text{Ti}} \times 10^5, \text{Pa}$	$p_{\text{C}} \times 10^5, \text{Pa}$	$-R \ln K_p, \text{Дж/моль К}$	$\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\text{obs}}, \text{кДж/моль}$
$\text{TiC}_{0.62}$								
1873	54	15	0.63	490.0	604.9	0.20*	–	–
2073	48	15	0.64	1380.0	1792.0	30.4*	–	–
2173	42	14	0.63	1910.0	2539.0	152.0*	–	–
2273	36	13	0.62	3030.0	4120.0	1299.0	205.466	1032.43
2473	20	11	0.62	40890.0	57998.0	18288.0	169.628	1032.64
2573	12	9	0.63	125900.0	182150.0	57435.0	154.119	1033.44
2673	2	8	0.63	361200.0	532635.0	167948.0	139.578	1033.64
$\text{TiC}_{0.71}$								
1873	54	22	0.71	141.0	170.7	0.20*	–	–
2073	48	21	0.71	520.0	662.4	30.4*	–	–
2173	42	19	0.72	910.0	1187.0	152.0*	–	–
2273	36	17	0.73	1420.0	1894.0	682.5	227.655	1118.39
2473	20	13	0.72	20480.0	28494.0	10268.0	188.888	1119.02
2573	12	12	0.72	67200.0	95367.0	34366.0	171.613	1118.82
2673	2	9	0.72	199000.0	287845.0	103728.0	155.815	1119.03
$\text{TiC}_{0.80}$								
1873	54	27	0.80	35.2	41.9	0.20*	–	–
2073	48	25	0.80	170.0	212.9	30.4*	–	–
2173	42	22	0.80	350.0	448.8	152.0*	–	–
2273	36	20	0.81	685.0	898.4	359.7	249.099	1198.03
2473	20	16	0.80	10900.0	14912.0	5971.0	207.058	1197.61
2573	12	14	0.80	35740.0	49873.0	19969.0	188.990	1198.57
2673	2	11	0.81	109100.0	155174.0	63132.0	172.003	1198.72
$\text{TiC}_{0.92}$								
1873	54	32	0.91	1.8	2.1	0.20*	–	–
2073	48	28	0.91	23.6	28.9	30.4*	–	–
2173	42	25	0.91	71.1	89.1	152.0*	–	–
2273	36	23	0.91	203.0	260.3	118.6	283.483	1317.61
2473	20	18	0.91	3390.0	4534.0	2065.0	238.106	1319.45
2573	12	15	0.91	11800.0	16100.0	7333.0	217.985	1320.05
2673	8	12	0.91	37040.0	51509.0	23460.0	199.534	1321.00

* Давление пара углерода над твердым графитом при данной температуре, согласно данным [2].

ности углерод полностью испаряется, величина $z(T)$ в реакции (1) равна нулю и равновесие в системе (1) становится моновариантным. Поскольку при температуре до 2600 К в отсутствие избыточного свободного углерода в составе пара над карбидом титана имеются преимущественно атомарные титан и углерод, а димеры C_2 и более крупные углеродные молекулы и молекулы карбида титана отсутствуют [4], то с учетом литературных данных и полученных экспериментальных

результатов можно полагать, что в области температур 2273–2673 К испарение карбида титана TiC_y происходит конгруэнтно по реакции



Описанный характер испарения карбида TiC_y подтверждается данными [3, 4, 12, 13].

С ростом температуры скорость испарения v быстро растет (табл. 2): например, для $\text{TiC}_{0.92}$ рост температуры от 1873 до 2673 К привел к увеличе-

Таблица 3. Зависимости общей скорости испарения ν (кг/м² с) и парциального давления p_{Ti}° (Па) от температуры в интервале 2273–2673 К, коэффициенты испарения α_{Ti} и α_{C} , энтальпии (кДж/моль) атомизации, образования и испарения карбида титана TiC_y

TiC_y	$\ln \nu = a - b/T$		α_{Ti}	α_{C}	$\ln p_{\text{Ti}}^{\circ} = a - b/T$	
	a	b			a	b
$\text{TiC}_{0.63}$	21.545 ± 0.091	72609 ± 225	0.80 ± 0.05	0.40 ± 0.05	29.538 ± 0.084	73836 ± 209
$\text{TiC}_{0.72}$	21.882 ± 0.034	75111 ± 85	0.90 ± 0.05	0.45 ± 0.05	29.721 ± 0.035	76339 ± 87
$\text{TiC}_{0.80}$	21.998 ± 0.129	77011 ± 322	0.90 ± 0.10	0.45 ± 0.10	29.987 ± 0.170	78601 ± 423
$\text{TiC}_{0.91}$	21.700 ± 0.027	79115 ± 67	0.60 ± 0.05	0.30 ± 0.05	29.921 ± 0.023	80342 ± 57
TiC_y	$\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\circ}$ (II)		$\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\circ}$ (III)		$\Delta_{\text{f}} H_{298}^{\circ}$	
$\text{TiC}_{0.63}$	1028 ± 2		1025 ± 2		-108 ± 7	
$\text{TiC}_{0.72}$	1119 ± 2		1115 ± 2		-135 ± 7	
$\text{TiC}_{0.80}$	1198 ± 6		1193 ± 4		-157 ± 7	
$\text{TiC}_{0.91}$	1303 ± 1		1299 ± 1		-184 ± 7	
	$\Delta_{\text{s}} H_{298}^{\circ}$					
$\text{TiC}_{0.63}$	553 ± 70					
$\text{TiC}_{0.72}$	644 ± 70					
$\text{TiC}_{0.80}$	723 ± 70					
$\text{TiC}_{0.91}$	828 ± 70					

Примечание. Для карбида TiC_y величина $\ln p_{\text{C}}^{\circ} = \ln p_{\text{M}}^{\circ} + \ln y$; $\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\circ}$ (II) и $\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\circ}$ (III) – энтальпии атомизации, найденные по второму и третьему законам термодинамики соответственно.

нию скорости испарения более чем в 20000 раз. Зависимости скорости испарения от температуры, $\nu(T)$, для карбидов TiC_y с разным содержанием углерода были описаны функцией $\ln \nu = a - b/T$ (табл. 3). Скорость испарения карбида $\text{TiC}_{0.92}$ при 2773 К, рассчитанная по найденной зависимости

$\nu(T)$, составляет 108×10^{-5} кг/(м² с), что достаточно близко к данным [12], согласно которым при 2773 К скорость испарения $\text{TiC}_{0.97}$ равна $(93-113) \times 10^{-5}$ кг/(м² с).

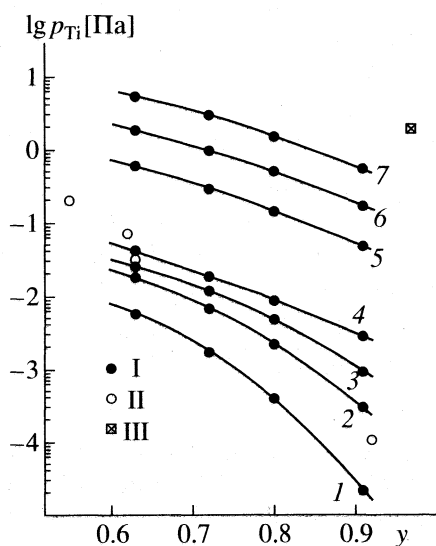
Равновесные p_{M}° и p_{C}° и наблюдаемые p_{M} и p_{C} парциальные давления компонентов конгруэнтно испаряющегося соединения MC_y определяются [5, 13, 15] уравнениями

$$p_{\text{M}} = \alpha_{\text{M}} p_{\text{M}}^{\circ} = \nu (2\pi R T A_{\text{M}})^{1/2} / M, \quad (3)$$

$$p_{\text{C}} = \alpha_{\text{C}} p_{\text{C}}^{\circ} = y \nu (2\pi R T A_{\text{C}})^{1/2} / M, \quad (4)$$

где A_{M} , A_{C} и $M = A_{\text{M}} + y A_{\text{C}}$ – атомные массы металла и углерода и молекулярная масса карбида MC_y ; ν – общая скорость испарения; α_{M} и α_{C} – коэффициенты испарения металлического и неметаллического компонентов конденсированного карбида MC_y . При равновесном конгруэнтном испарении $p_{\text{C}}^{\circ} = y p_{\text{M}}^{\circ}$, поэтому из (3) и (4) следует, что $\alpha_{\text{C}} = \alpha_{\text{M}} (A_{\text{C}}/A_{\text{M}})^{1/2}$ и $p_{\text{C}} = y (A_{\text{C}}/A_{\text{M}})^{1/2} p_{\text{M}}$ [5]. Наблюдаемые парциальные давления p_{Ti} и p_{C} (табл. 2) определены по уравнениям (3) и (4). Поскольку при $T < 2273$ К испаряется только титан, а углерод остается в твердой фазе, то давление пара углерода p_{C} , приведенное в табл. 2 для $T < 2273$ К, соответствует давлению p_{C} над графитом согласно данным [2].

На рисунке показаны зависимости парциального давления титана p_{Ti} от состава карбида TiC_y . При всех температурах давление p_{Ti} растет по мере отклонения состава карбида титана от стехиометрии; ранее [7] такой же характер изменения



Изменение парциального давления титана (p_{Ti}) в зависимости от состава карбида титана TiC_y (I – результаты данной работы, II – давление p_{Ti} над карбидом TiC_y при 1900 К по данным [7]; III – давление p_{Ti} над карбидом $\text{TiC}_{0.97}$ при 2773 К [12]): 1 – 1873, 2 – 2073, 3 – 2173, 4 – 2273, 5 – 2473, 6 – 2573, 7 – 2673 К.

величины p_{Ti} был установлен для температуры 1900 К (рисунок). По данным [7], давление p_{Ti} при уменьшении содержания углерода в карбиде TiC_y увеличивается быстрее, чем в данной работе; это отличие может быть следствием разных методик измерения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С учетом соотношения $p_{\text{C}} = y(A_{\text{C}}/A_{\text{M}})^{1/2}p_{\text{M}}$ между величинами p_{M} и p_{C} константа равновесия K_{p} реакции (2) имеет вид (парциальные давления при расчете величин K_{p} выражаются в атмосферах)

$$K_{\text{p}} = p_{\text{M}} p_{\text{C}}^y = p_{\text{M}}^{(1+y)} y^y (A_{\text{C}}/A_{\text{M}})^{y/2} = \alpha_{\text{M}}^{(1+y)} (p_{\text{M}}^{\circ})^{(1+y)} y^y (A_{\text{C}}/A_{\text{M}})^{y/2}. \quad (5)$$

Зная константу равновесия K_{p} , можно оценить энтальпию реакции (2) – в рассматриваемом случае испарения с одновременной диссоциацией это будет энтальпия атомизации $\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\circ}$.

По второму закону термодинамики величину $\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\circ}$ можно найти, используя имеющиеся зависимости константы K_{p} от температуры и решая уравнение изобары Вант-Гоффа

$$d \ln K_{\text{p}} / dT = \Delta_{\text{at}} H_T^{\circ} / RT^2. \quad (6)$$

Для расчета достаточно знать не абсолютные значения констант равновесия или равновесных давлений, а лишь их относительное изменение с температурой. Поскольку $\Delta_{\text{at}} H_T^{\circ} = \Delta_{\text{at}} H_{298}^{\circ} + \Delta$, то при расчете величин $\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\circ}$ учитывалась поправка Δ на температурное изменение энтальпии компонентов реакции (2), равная $\Delta = (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{\text{Ti(газ)}} + y(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{\text{C(газ)}} - (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{\text{TiC}_y(\text{тв})}$. Необходимые для расчета поправки Δ значения энтальпии $(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})$ газообразных титана и углерода взяты из [16]; энтальпия карбида TiC_y , согласно [17], равна (кДж/моль)

$$\begin{aligned} (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{\text{TiC}_y(\text{тв})} = & (15.865 + 12.025 \times 10^{-3}T + \\ & + 9.672 \times 10^{-6}T^2 - 6051.5T^{-1}) + (-22.800 + \\ & + 6.170 \times 10^{-3}T - 3.091 \times 10^{-6}T^2 + 6328.2T^{-1})y + \\ & + (-5.680 + 19.060 \times 10^{-3}T)y^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Значения $\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\circ}$ (табл. 3) изученных карбидов титана TiC_y были получены минимизацией интегрального уравнения вида $R \ln K_{\text{p}}(T) = c - (\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\circ} + \Delta)/T$ методом наименьших квадратов с использованием экспериментальных данных по $K_{\text{p}}(T)$ (табл. 2).

Приведенный потенциал реакции (2) равен

$$\Delta \Phi_T' = \Phi_{T, \text{Ti(газ)}}' + y \Phi_{T, \text{C(газ)}}' - \Phi_{T, \text{TiC}_y(\text{тв})}', \quad (8)$$

где $\Phi_T' = S_T^{\circ} - (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T \equiv \Phi_T^{\circ} + (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})/T$; значения Φ_T° и $(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$ для газообразных титана и углерода взяты из [16]; температурно-концентрационная зависимость приведенного потенциала карбида титана TiC_y вычислена на основе данных [5, 14, 17] и имеет вид (Дж/моль)

$$\begin{aligned} \Phi_{T, \text{TiC}_y(\text{тв})}' = & (-31.605 + 9.672 \times 10^{-3}T - \\ & - 15.865 \times 10^3 T^{-1} + 3.0258 \times 10^6 T^{-2} + 12.025 \ln T) + \\ & + (-71.489 - 3.091 \times 10^{-3}T + 22.8 \times 10^3 T^{-1} - \\ & - 3.1641 \times 10^6 T^{-2} + 6.170 \ln T)y + (-127.647 + \\ & + 5.68 \times 10^3 T^{-1} + 19.060 \ln T)y^2. \end{aligned} \quad (9)$$

С использованием значения $\Delta \Phi_T'$ можно найти тепловой эффект реакции (2), т.е. энтальпию атомизации карбида TiC_y , по третьему закону термодинамики

$$\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}} = T \Delta \Phi_T' - RT \ln K_{\text{p}}. \quad (10)$$

В идеальном случае, когда коэффициенты испарения равны единице, величина энтальпии атомизации, найденная по уравнению (10) с использованием значений констант равновесия, соответствующих разным температурам, должна быть одинакова. При отличии коэффициентов испарения от единицы найденная таким образом величина $\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}}$ должна иметь температурную зависимость.

Наиболее отчетливо температурная зависимость $\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}}$ видна для карбида $\text{TiC}_{0.91}$; для других карбидов TiC_y изменение величины $\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}}$ с температурой более слабое, однако во всех случаях наблюдается уменьшение $\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}}$ при понижении температуры испарения от 2673 до 2273 К (табл. 2). С учетом (5)

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}} = & T \Delta \Phi_T' - RT \ln K_{\text{p}} = T \Delta \Phi_T' - \\ & - RT \ln \left[y^y (p_{\text{M}}^{\circ})^{(1+y)} (A_{\text{C}}/A_{\text{M}})^{y/2} \right] - RT \ln (\alpha_{\text{M}}^{1+y}), \end{aligned} \quad (11)$$

где $T \Delta \Phi_T' - RT \ln [y^y (p_{\text{M}}^{\circ})^{(1+y)} (A_{\text{C}}/A_{\text{M}})^{y/2}] \equiv \Delta_{\text{at}} H_{298}^{\circ}$ есть стандартная энтальпия атомизации, поэтому

$$\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}} \equiv \Delta_{\text{at}} H_{298}^{\circ} - RT \ln (\alpha_{\text{M}}^{1+y}). \quad (12)$$

Используя найденные по уравнению (10) значения $\Delta_{\text{at}} H_{298}^{\text{obs}}$ (табл. 2) и минимизируя их в соответ-

ствии с уравнением (12), мы нашли стандартную энтальпию атомизации $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\text{обс}}$ карбидов титана разного состава и коэффициенты испарения $\alpha_{\text{М}}$ и $\alpha_{\text{С}} = \alpha_{\text{М}}(A_{\text{С}}/A_{\text{М}})^{1/2}$ (табл. 3). Величины $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\text{обс}}$ (табл. 2) и $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}$ (табл. 3) практически совпадают для карбида $\text{TiC}_{0.72}$, что соответствует близости коэффициента испарения α_{Ti} к единице. То же самое наблюдается для карбида $\text{TiC}_{0.80}$. Наименьшее значение α_{Ti} , равное 0.6, найдено для карбида $\text{TiC}_{0.91}$. Полученные результаты не позволяют говорить о зависимости коэффициента испарения α_{Ti} от состава карбида титана TiC_y ; можно утверждать только, что для карбида титана коэффициент испарения α_{Ti} мало отличается от единицы и равен 0.6–0.9. Интересно, что для карбида гафния HfC_y коэффициент α_{Hf} равен 0.15–0.20 [18], т.е. в 4–5 раз меньше, чем коэффициент α_{Ti} для TiC_y ; зависимости α_{Hf} от состава карбида HfC_y в работе [18] также не удалось обнаружить. Параметры зависимостей $\ln v(T)$ и $\ln p_{\text{Ti}}^{\circ}(T)$ для TiC_y , приведенные в табл. 3, соответствуют интервалу температур 2273–2673 К, где наблюдается конгруэнтное испарение карбида титана. В табл. 3 для величин $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}$ указана только статистическая погрешность расчета; дополнительная ошибка, обусловленная погрешностями использованных для определения $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}$ термодинамических функций, составляет ± 12 кДж/моль.

Значения энтальпии атомизации, найденные по второму и третьему законам, хорошо согласуются между собой (табл. 3). Зависимость энтальпии атомизации от состава карбида TiC_y , рассчитанная методом наименьших квадратов при одновременном учете значений $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}$, найденных по второму и третьему законам, описывается квадратичной функцией

$$\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}(y)_{\text{TiC}_y} = 335.4 + 1177.8y - 128.3y^2 \pm 7, \text{ кДж/моль.} \quad (13)$$

Найденные значения $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}$ карбида титана TiC_y хорошо согласуются с данными [19].

Для соединения MX_y энтальпия атомизации $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}(y) = \Delta_{\text{с}} H_{\text{М}}^{\circ} + y\Delta_{\text{с}} H_{\text{Х}}^{\circ} - \Delta_{\text{ф}} H_{298}^{\circ}(y)$, где $\Delta_{\text{с}} H^{\circ}$ – энтальпии испарения компонентов, а $\Delta_{\text{ф}} H_{298}^{\circ}(y)$ – энтальпия образования соединения MX_y . Учитывая это, зависимость (13), а также справочные данные по энтальпиям испарения титана и углерода $\Delta_{\text{с}} H_{\text{Ti}}^{\circ} = 471$ и $\Delta_{\text{с}} H_{\text{C}}^{\circ} = 710$ кДж/моль [16],

можно найти зависимость теплоты образования карбида TiC_y от его состава

$$\Delta_{\text{ф}} H_{298}^{\circ}(y)_{\text{TiC}_y} = 135.6 - 467.8y + 128.3y^2 \pm 7, \text{ кДж/моль.} \quad (14)$$

Экспериментально зависимость энтальпии образования от состава TiC_y была определена в работах [20, 21] методом сжигания. Согласно [20], энтальпии образования карбидов $\text{TiC}_{0.79}$ и $\text{TiC}_{0.91}$ равны –183 и –207 кДж/моль, а по данным [21] энтальпия образования карбида $\text{TiC}_{0.996}$ составляет –184 кДж/моль. Полученные в данной работе из анализа результатов по испарению TiC_y (т.е. найденные по уравнению (14)) величины $\Delta_{\text{ф}} H_{298}^{\circ}$ карбидов $\text{TiC}_{0.79}$, $\text{TiC}_{0.91}$ и $\text{TiC}_{1.00}$ равны –157, –184 и –204 кДж/моль соответственно. С учетом ошибок измерений совпадение найденных значений $\Delta_{\text{ф}} H_{298}^{\circ}$ с экспериментальными результатами [20, 21] можно считать удовлетворительным.

Энтальпия диссоциации D газообразной молекулы карбида титана равна 473 ± 60 кДж/моль [16, 19]. Это позволило приближенно оценить энтальпию испарения $\Delta_{\text{с}} H_{298}^{\circ}$ карбида титана как разность энтальпий атомизации и диссоциации (табл. 3).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32856а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фесенко В.В., Болгар А.С. Испарение тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1966. 112 с.
2. Котельников Р.Б., Башлыков С.И., Галиакбаров З.Г., Каишанов А.И. Особо тугоплавкие элементы и соединения. М.: Металлургия, 1968. 376 с.
3. Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В. Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наук. думка, 1973. 272 с.
4. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов. Челябинск: Металлургия, 1988. 320 с.
5. Гусев А.И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
6. Гусев А.И., Ремпель А.А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 304 с.
7. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
8. Chupka W.A., Berkowitz J., Giese C.F., Inghram M.G. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 5. P. 611.
9. Старостина Т.С., Сидоров Л.Н., Акишин П.А., Карасев Н.М. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1967. Т. 3. № 4. С. 727.
10. Fujishiro S., Coksen N.A. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 1. P. 161.

11. *Stearns C.A., Kohl F.J.* // High. Temp. Sci. 1970. V. 2. № 3. P. 274.
12. *Фесенко В.В., Болгар А.С.* // Теплофизика высоких температур. 1969. Т. 7. № 2. С. 244.
13. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1991. Т. 27. № 5. С. 963.
14. *Gusev A.I., Rempel A.A.* // Phys. Stat. Sol.(a). 1997. V. 163. № 2. P. 273.
15. *Хирс Д., Паунд Г.* Испарение и конденсация. М.: Металлургия, 1966. 196 с.
16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник в 4-х т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1979. Т. II. Кн. 2. 340 с.; 1982. Т. IV. Кн. 2. 560 с.
17. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* // Докл. РАН. 1993. Т. 332. № 6. С. 717.
18. *Гусев А.И., Зырянова А.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 793.
19. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
20. *Морозова М.П., Хрипун М.К., Ария С.М.* // Журн. общ. химии. 1962. Т. 32. № 7. С. 2072.
21. *Humphrey G.L.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1951. V. 73. № 10. P. 2261.

УДК 536.63:541.64

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В ОБЛАСТИ 0–450 К

© 1999 г. Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев

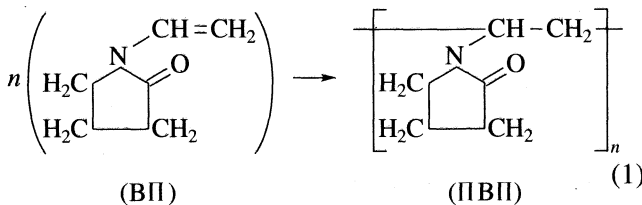
Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 16.04.98 г.

Методами адиабатической вакуумной и динамической калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости поли-N-винилпирролидона в области 5–450 К. Определены температура и энтальпия физических переходов. В дифференциальном автоматическом сканирующем микрокалориметре измерена энтальпия полимеризации N-винилпирролидона в массе при 350 К. По полученным данным вычислены термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ полимера для области 0–450 К при стандартном давлении, а также термодинамические параметры реакции полимеризации мономера ΔH_n° , ΔS_n° , ΔG_n° для той же области температур. Оценена верхняя предельная температура реакции полимеризации.

Поли-N-винилпирролидон (ПВП) получают полимеризацией N-винилпирролидона (ВП) [1] по реакции



Интерес к исследованию термодинамики полимера обусловлен его широким практическим использованием в медицине [1, 2] и научными разработками по синтезу интерполимеров [3]. Термодинамические свойства ПВП и характеристики реакции его получения полимеризацией ВП не изучены. Однако они необходимы для расчетов термодинамических параметров реакций с участием ПВП, а также оптимизации процесса синтеза полимера.

Цель настоящей работы – изучение температурной зависимости теплоемкости (C_p°) ПВП в области 5–450 К, измерение энтальпии полимеризации ВП в массе, вычисление термодинамических функций полимера для области 0–450 К и расчет термодинамических характеристик реакции (1) для той же области температуры при стандартном давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика изученных образцов полимера. Образец ПВП получали полимеризацией очищенного вакуумной ректификацией ВП. Суммар-

ное содержание примесей в мономере ($x_2 = 0.58 \pm 0.01$ мол. %) определено калориметрически [4]. Полимеризацию ВП проводили в массе при 350 К под влиянием динитрилазоизомасляной кислоты (ДАК), взятого в количестве 0.5 мас. % по отношению к массе мономера. Методика получения полимера подробно описана в работах [1, 5]. Характеристическая вязкость полимера $[\eta] = 0.4041$ дл/г определена по вязкости водного раствора ПВП при 298 К. Константы в уравнении Куна–Марка–Хаувинка $[\eta] = KM_w^\alpha$, $K = 1.3 \times 10^{-4}$ и $\alpha = 0.68$ взяты из работы [6]. С указанными константами среднемассовая молекулярная масса исследованного образца ПВП $M_w = 1.37 \times 10^5$. По результатам рентгеноструктурного анализа (прибор Дрон-3.0) и нашим калориметрическим данным полученный образец полимера аморфный во всей изученной области температуры. Кроме того, по калориметрическим и спектральным данным (прибор UR-20) выявлено, что образец ПВП содержал адсорбированную воду в количестве 9.6 мас. %, которая полностью удалялась из образца при прогреве его в вакууме до 420 К в течение 3 ч. Таким образом, для исследования нами были приготовлены два образца ПВП: исходный – оводненный, с содержанием адсорбированной воды в количестве 9.6 мас. % и безводный, полученный прогреванием исходного образца ПВП до 420 К и последующим охлаждением его при откачке в вакууме до исходной температуры измерения. Элементальный анализ безводного образца соответствовал формуле ПВП; получено (мас. %): С 64.08, Н 7.94, N 12.12; вычислено: С 64.89, Н 8.16, N 12.60.

Аппаратура и методики. Для изучения теплоемкости ПВП в области 5–330 К использовали

Таблица 1. Экспериментальные значения удельной теплоемкости (C_p° , Дж/(г К)) поли-N-винилпирролидона

T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°
поли-N-винилпирролидон, содержащий 9.6 мас. % воды													
серия 1				серия 2				серия 3				серия 4	
6.04	0.0029	22.67	0.1071	81.15	0.4768	153.32	0.7994	189.54	0.6343	200.58	0.9411	225.12	1.102
6.27	0.0036	25.25	0.1271	84.90	0.4940	156.89	0.8101	194.72	0.6469	205.88	0.9735	230.57	1.128
6.83	0.0060	28.30	0.1508	88.29	0.5134	160.51	0.8241	207.17	0.6653	207.17	1.017	233.29	1.138
7.16	0.0073	32.29	0.1754	91.91	0.5191	164.16	0.8412	210.66	0.6749	210.66	1.036	236.68	1.155
7.64	0.0096	35.12	0.1988	95.60	0.5346	168.00	0.8459	214.92	0.6973	214.92	1.046	240.45	1.180
8.41	0.0132	39.42	0.2302	99.30	0.5498	171.34	0.8721	218.16	0.7315	218.16	1.064	244.43	1.190
9.08	0.0162	43.48	0.2551	103.11	0.5710	176.01	0.8773	222.0	0.7517	222.0	1.089	248.52	1.216
9.70	0.0196	45.74	0.2688	107.04	0.5885	179.24	0.9052	226.0	0.7732	226.0	1.108	252.00	1.228
10.35	0.0228	46.78	0.2776	111.01	0.5983	184.01	0.9133	229.69	0.7868	229.69	1.121	255.35	1.235
11.08	0.0269	49.33	0.2955	114.77	0.6075	186.12	0.9348	233.29	0.8118	233.29	1.130	260.00	1.244
11.92	0.0320	52.22	0.3149	117.18	0.6269	189.54	0.9411	236.68	0.8363	236.68	1.155	262.69	1.287
12.86	0.0376	55.44	0.3344	119.49	0.6343	194.72	0.9735	239.94	0.8454	239.94	1.181	267.01	1.300
13.87	0.0440	58.56	0.3538	123.00	0.6469	199.88	0.9966	243.29	0.8544	243.29	1.200	271.14	1.328
14.86	0.0508	61.78	0.3706	126.67	0.6653	203.78	1.017	246.69	0.8634	246.69	1.221	279.09	1.341
15.84	0.0570	66.38	0.4060	130.01	0.6749	207.17	1.036	250.00	0.8721	250.00	1.244	283.94	1.405
16.89	0.0644	70.62	0.4205	133.75	0.6973	210.66	1.046	253.32	0.8809	253.32	1.266	288.05	1.422
18	0.0727	73.99	0.4429	140.50	0.7315	214.92	1.053	256.69	0.8897	256.69	1.288	292.38	1.467
20.34	0.0897	77.56	0.4555	143.21	0.7517	218.16	1.064	260.00	0.8985	260.00	1.300	299.62	1.502
серия 1				серия 2				серия 3				серия 4	
5.45	0.0048	17.47	0.0678	115.42	0.6276	179.76	0.9007	189.54	0.6343	200.58	0.9411	225.12	1.102
5.74	0.0056	20.63	0.0908	122.62	0.6596	184.36	0.9196	194.72	0.6469	205.88	0.9735	230.57	1.128
6.12	0.0067	25.33	0.1270	128.06	0.6813	190.32	0.9393	199.88	0.6653	207.17	1.017	233.29	1.138
6.59	0.0080	29.42	0.1607	134.35	0.7052	203.06	0.9843	210.66	0.6749	210.66	1.036	236.68	1.155
7.22	0.0101	34.76	0.1972	140.53	0.7337	208.21	1.007	214.92	0.6973	214.92	1.046	240.45	1.180
7.96	0.0126	40.99	0.2425	146.69	0.7592	216.85	1.053	218.16	0.7315	218.16	1.064	244.43	1.190
8.85	0.0164	44.33	0.2649	152.28	0.7868	225.38	1.089	222.0	0.7517	222.0	1.089	248.52	1.216
9.91	0.0214	51.46	0.3094	158.51	0.8118	227.85	1.106	226.0	0.7732	226.0	1.108	252.00	1.228
11.03	0.0272	58.50	0.3494	164.45	0.8363	230.63	1.130	229.69	0.7868	229.69	1.121	255.35	1.235
12.35	0.0345	67.99	0.4041	167.62	0.8454	235.10	1.155	233.29	0.8118	233.29	1.130	260.00	1.244
13.92	0.0441	83.92	0.4845	173.60	0.8717	240.81	1.181	236.68	0.8363	236.68	1.155	262.69	1.287
15.36	0.0552	95.08	0.5369	179.76	0.9007	246.38	1.198	239.94	0.8454	239.94	1.181	267.01	1.300
серия 2				серия 3				серия 4				серия 5	
5.45	0.0048	17.47	0.0678	115.42	0.6276	179.76	0.9007	189.54	0.6343	200.58	0.9411	225.12	1.102
5.74	0.0056	20.63	0.0908	122.62	0.6596	184.36	0.9196	194.72	0.6469	205.88	0.9735	230.57	1.128
6.12	0.0067	25.33	0.1270	128.06	0.6813	190.32	0.9393	199.88	0.6653	207.17	1.017	233.29	1.138
6.59	0.0080	29.42	0.1607	134.35	0.7052	203.06	0.9843	210.66	0.6749	210.66	1.036	236.68	1.155
7.22	0.0101	34.76	0.1972	140.53	0.7337	208.21	1.007	214.92	0.6973	214.92	1.046	240.45	1.180
7.96	0.0126	40.99	0.2425	146.69	0.7592	216.85	1.053	218.16	0.7315	218.16	1.064	244.43	1.190
8.85	0.0164	44.33	0.2649	152.28	0.7868	225.38	1.089	222.0	0.7517	222.0	1.089	248.52	1.216
9.91	0.0214	51.46	0.3094	158.51	0.8118	227.85	1.106	226.0	0.7732	226.0	1.108	252.00	1.228
11.03	0.0272	58.50	0.3494	164.45	0.8363	230.63	1.130	229.69	0.7868	229.69	1.121	255.35	1.235
12.35	0.0345	67.99	0.4041	167.62	0.8454	235.10	1.155	233.29	0.8118	233.29	1.130	260.00	1.244
13.92	0.0441	83.92	0.4845	173.60	0.8717	240.81	1.181	236.68	0.8363	236.68	1.155	262.69	1.287
15.36	0.0552	95.08	0.5369	179.76	0.9007	246.38	1.198	239.94	0.8454	239.94	1.181	267.01	1.300

Примечание. В серии 7 значения теплоемкости получены в динамическом калориметре.

Таблица 2. Данные опытов по определению энтальпии полимеризации N-винилпирролидона в массе при $T = 350$ К и $p = 101.325$ кПа (инициатор динитрилазотомасляной кислоты в количестве 0.5 мас. % от массы мономера m)

m	Q , Дж	α , %	$-\Delta H_p^\circ$, кДж/моль
0.2287	120.2	90	64.9
0.2263	109.2	85	63.1
0.2692	131.2	85	63.7
0.2376	93.60	70	62.7
0.1978	116.6	98	65.1
0.2476	132.6	90	66.1
0.1443	72.00	85	65.3
0.2045	105.4	90	63.6

Примечание. Среднее значение $-\Delta H_p^\circ = 64.3 \pm 1.9$ кДж/моль.

адиабатический вакуумный калориметр (ТАУ-1) с автоматизированной системой поддержания адиабатичности условий измерения. Конструкция калориметра и методика работы описаны в [7, 8]. Отметим лишь, что калориметр позволяет получать C_p° веществ в твердом и жидком состояниях с погрешностью 1.5% при ~ 5 К, 0.5% – в интервале 10–40 К и 0.2% – в области 40–330 К. Для изучения ПВП в области 290–450 К применяли автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста (АДКТТМ). Конструкция прибора и методика работы описаны в [9, 10]. Калориметр и методика позволяют получать значения C_p° с погрешностью 0.5–1.5% в интервале 200–500 К, измерять температуры физических превращений с погрешностью 0.1 К, а энтальпии превращений – с погрешностью до 0.8%. Энергию полимеризации измерили в дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК 1-1, разработанном в Центральном конструкторском бюро уникального приборостроения (Черноголовка). Устройство калориметра описано в работе [11]. Калориметр прокалиброван, как это принято [12], измерениями энтальпий растворения химически чистого КСl в бидистиллированной воде. Погрешность определения среднего результата, выраженная доверительным интервалом с вероятностью 95%, не превышала 2%. Полученные данные совпадают с надежными результатами измерений энтальпии растворения КСl при тех же условиях [13].

Результаты измерений. Масса образца исходного ПВП, помещенного в калориметрическую ампулу адиабатического вакуумного калориметра, 2.501×10^{-3} кг, в ампулу динамического калориметра – 0.3260×10^{-3} кг. В семи сериях измере-

ний, отражающих последовательность проведения опытов, получено 112 экспериментальных значений C_p° для исходного оводненного образца ПВП, для прогретого обезвоженного образца полимера получено 75 значений C_p° . Все экспериментальные значения C_p° представлены в табл. 1. Теплоемкость образцов полимера всюду составляла $\sim 50\%$ от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Усреднение экспериментальных точек C_p° ПВП проводили на ЭВМ. Среднеквадратичное отклонение C_p° от соответствующей усредняющей кривой составляло $\pm 0.6\%$ в интервале 5–30 К, $\pm 0.08\%$ – в интервале 30–250 К и $\pm 0.02\%$ – в области 250–330 К. Значения C_p° ПВП, полученные в адиабатическом и дифференциальном калориметрах в интервале 290–330 К, совпали в пределах погрешности измерений C_p° в динамическом калориметре (в указанном интервале она составляет 0.5%), скорость нагревания ампулы с веществом – 3.3×10^{-2} К/с.

Результаты опытов по измерению энтальпии полимеризации ВП приведены в табл. 2. Приняты следующие обозначения: m – масса мономера, Q – количество энергии, выделившейся в опытах, α – степень превращения мономера в полимер, ΔH_p° – энтальпия полимеризации. О завершенности реакции полимеризации судили по прекращению тепловыделения в калориметре, что проявлялось в прекращении роста температуры калориметра с веществом. Степень превращения мономера в полимер определяли весовым методом. Для этого реакционную смесь растворяли в ацетоне и осаждали полимер избытком диэтилового эфира. Осадок промывали диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме до постоянной массы и взвешивали. По полученным результатам вычисляли мольные энтальпии полимеризации мономера при условии полного его превращения в полимер.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Как видно из рисунка, значения C_p° исходного образца ПВП плавно увеличиваются с ростом температуры от начала измерений (5 К) и до ~ 300 К, а далее в интервале 300–430 К имеет место аномальное изменение теплоемкости, которое обусловлено эндотермическим процессом. Максимум кажущейся теплоемкости в указанном интервале $C_{p, \max}^\circ = 5.476$ Дж/(г К) соответствует температуре 394.4 К, которую мы обозначили как $T_{\max}^\circ$. Наблюдаемый эндотермический процесс связан с десорбцией воды из ПВП. Далее в интервале 430–450 К значение C_p° исследуемого образца ПВП постепенно увеличи-

3*

Таблица 3. Термодинамические функции поли-N-винилпирролидона (не содержащего воды) при $p = 101.325$ кПа (масса повторяющегося звена мономера 111.140 г/моль)

T, K	C_p° , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
стеклообразное состояние				
0	0	0	25	0
5	0.262	0.0002	25.05	0.1250
10	2.019	0.0051	25.65	0.2514
15	5.587	0.0236	27.11	0.3830
20	9.700	0.0617	29.26	0.5235
25	14.00	0.1209	31.89	0.6763
30	18.10	0.2012	34.80	0.8428
40	25.90	0.4217	41.09	1.222
50	33.30	0.7174	47.66	1.666
100	61.40	3.152	80.30	4.878
150	86.90	6.402	110.3	9.643
200	111.0	11.82	138.6	15.90
250	135.6	17.97	165.8	23.48
298.15	164.0	25.17	192.1	32.10
300	165.0	25.47	193.1	32.46
350	195.0	34.47	220.7	42.77
352	195.5	34.66	221.3	43.02
высокоэластическое состояние				
352	293.0	34.66	221.3	43.02
400	299.0	49.18	260.0	54.82
450	306.0	64.31	295.7	68.75

массе с образованием ПВП в стеклообразном состоянии при $T = 350$ К и $p \approx 101.325$ кПа измерили непосредственно в калориметре ДАК 1-1. Для других температур ΔH_n° вычислили по формуле Кирхгофа:

$$\Delta H_n^\circ(T) = \Delta H_n^\circ(350) + \int_{350}^T \Delta C_p^\circ(T) dT, \quad (4)$$

где $\Delta C_p^\circ(T)$ – температурная зависимость разности теплоемкости ПВП и ВП. Энтропию полимеризации рассчитали по абсолютным энтропиям реагентов при соответствующих температурах:

$$\Delta S_n^\circ = S_{\text{пол}}^\circ(T) - S_{\text{мол}}^\circ(T), \quad (5)$$

где $S_{\text{пол}}^\circ(T)$ и $S_{\text{мол}}^\circ(T)$ – энтропии полимера и мономера при температуре T (табл. 3 и данные [4]). Функцию Гиббса полимеризации вычислили по энтальпиям и энтропиям реакции:

$$\Delta G_n^\circ(T) = \Delta H_n^\circ(T) - T\Delta S_n^\circ(T). \quad (6)$$

Температурную зависимость теплоемкости ВП в интервале 330–450 К, необходимую для оценки термодинамических параметров его полимеризации, получили линейной экстраполяцией $C_p^\circ = f(T)$

жидкости ВП до 450 К по уравнению $C_p^\circ = 0.2267T + 127.7$ (погрешность расчетов $\sim 0.14\%$). Как видно из табл. 4, значения ΔH_n° и ΔG_n° всюду

Таблица 4. Термодинамические характеристики реакции полимеризации N-винилпирролидона в массе при стандартном давлении

T, K	$-\Delta H_n^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S_n^\circ$, Дж/(моль К)	$-\Delta G_n^\circ$, кДж/моль
0	46.5	–25	46.5
100	47.0	–31	50.1
200	47.4	–14	50.2
298.15	63.2	42	50.8
350	64.3	45	48.5
450	56.3	25	45.0

Примечание. Физическое состояние реагентов при 0.100 и 200 К – кристаллическое и стеклообразное, при 298.15 и 350 К – жидкое и стеклообразное, при 450 К – жидкое и высокоэластическое.

отрицательны, а ΔS_p° вначале положительна, а затем отрицательна. Положительное значение ΔS_p° обусловлено наличием у ПВП нулевой энтропии. Энтропия полимеризации становится отрицательной при $T > 200$ К. Верхняя предельная температура полимеризации оценена методом Дейнтона [22]. Она оказалась более 1000 К, что, конечно, значительно выше температуры термической деструкции ПВП.

Выражаем благодарность Н.В. Новоселовой за измерение энтальпий полимеризации ВП.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и технологий Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
2. Карапутадзе Т.М., Кириш Ю.Э., Шелухина Г.Д., Шумский В.И. // Хим.-фарм. журн. 1985. № 3. С. 212.
3. Ping Z.-H., Nguyen Q.T., Neel J. // Makromol. Chem. 1988. V. 188. P. 437.
4. Кулагина Т.Г., Лебедев Б.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 98.
5. Кириш Ю.Э. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 1993. Т. 35. № 2. С. 98.
6. Frank H.P., Levy G.B. // J. Polymer. Sci. 1953. V. 10. P. 371.
7. Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
8. Косов В.И., Мальшев В.М., Мильнер Г.А. и др. // Измерительная техника. 1985. № 11. С. 195.
9. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1620.
10. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vechor A.A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
11. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машикинов Л.Б. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси, 1973. С. 539.
12. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
13. Мищенко С.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976.
14. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Изд-во ГГУ, 1989. 112 с.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1. Кн. 2. Таблицы термодинамических свойств. М.: Наука, 1978. С. 310.
16. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л.: Химия, 1990. 255 с.
17. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984. 555 с.
18. Alford S., Dole M. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 1. P. 4774.
19. Adam C., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
20. Besful A.B., Chang S.S. // Ibid. 1964. V. 40. № 12. P. 3731.
21. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
22. Dainton F.S., Ivin K.J. // Quart. Rev. 1958. V. 12. № 1. P. 61.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:622.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КОМПОНЕНТОВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

© 1999 г. С. Б. Станотина, В. А. Решетов, В. В. Морковин

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Поступила в редакцию 16.04.98 г.

Проведен расчет величины изменения стандартной энергии Гиббса ΔG_T° для химических реакций, протекающих при термической переработке горючих сланцев в широком температурном интервале. Показано, что полученные результаты позволяют прогнозировать экологическую ситуацию на сланцехимических предприятиях. С целью подавления процессов образования токсичных и химически агрессивных газообразных продуктов предложено проводить термическую переработку горючих сланцев в присутствии зольных сланцевых остатков, при дополнительном введении карбонатов кальция, магния и железа, гидроксида кальция, оксидов кальция и железа, в условиях ограничения доступа кислородом воздуха или в инертной атмосфере.

Термическая переработка горючих сланцев сопряжена с комплексом экологических проблем, обусловленных выделением в окружающую среду токсичных серо- и азотсодержащих газообразных продуктов. Наличие в составе сланцев органических и неорганических соединений серы и азота создает множество технологических проблем, связанных с их агрессивным коррозионным воздействием на материалы производственного оборудования. В связи с этим актуально термодинамическое исследование реальных и гипотетических процессов превращения компонентов горючих сланцев в широком интервале температур.

Цель работы – изучение температурных зависимостей изменения основных термодинамических параметров (стандартной энергии Гиббса, энтальпии, энтропии) процессов, протекающих при термообработке горючих сланцев и разработка на их основе способов снижения экологической опасности сланцехимических производств.

Среднестатистический состав горючих сланцев различных месторождений хорошо изучен [1, 2]. Минеральная часть сланцев включает, как правило, кальцит, ангидрит, магнезит, сидерит, пирит, алюмосиликаты, α -кварц, рутил (анатаз), структурную и неструктурную воду. В качестве микропримесей сланцы содержат труднорастворимые соединения марганца, стронция, циркония, хрома, ванадия, бериллия, германия, лантана, молибдена, никеля, меди. Органическая составляющая сланца представляет собой труднорастворимый в воде и известных органических растворителях кероген, являющийся

мультиполимером общей формулы $C_nH_mO_xS_yN_z$, содержание которого в сланце составляет 20–50 мас. %.

Основными источниками загрязнения окружающей среды и производственного оборудования, по данным [1–3], являются серосодержащие соединения: кероген ($S_{\text{орг}}$), пирит (S^{2-}), ангидрит (S^{6+}). Содержание серы в керогене составляет 1.0–17.8 мас. %. Токсичные и химически активные соединения азота образуются преимущественно из керогена. Общее количество азота в керогене заключается в пределах 0.2–2.4 мас. % [1].

Важным исходным и промежуточным продуктом в системе химических превращений S- и N-содержащих компонентов является вода (водяной пар), влияние которой при повышенных температурах достаточно велико, а также оксиды углерода (II, IV), водород, углеводороды, кокс, которые образуются на различных стадиях термического разложения керогена [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами термодинамических исследований являлись реальные и принципиально возможные химические процессы с участием указанных выше веществ. Определение величины изменения стандартной энергии Гиббса ΔG_T° производились по формуле

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ. \quad (1)$$

Расчеты величин изменения энтальпии и энтропии в зависимости от температуры проводились по известным формулам:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (2)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}, \quad (3)$$

где

$$\Delta C_p = \sum_i \nu_{\text{кон}} C_{\text{кон}}^\circ - \sum_i \nu_{\text{исх}} C_{\text{исх}}^\circ. \quad (4)$$

Известно [5, 6], что точное определение направления и константы равновесия химических реакций предусматривает расчет величины изменения энергии Гиббса ΔG_T с учетом фугитивностей газообразных участников или активностей реагентов в конденсированных фазах. В настоящей работе оценка направления исследуемых реакций производилась по знаку и абсолютной величине изменения стандартной энергии Гиббса ΔG_T° , что вполне достаточно для выяснения общей экологической ситуации на сланцеперерабатывающих предприятиях. При этом авторы руководствовались общепринятыми, проверенными на практике критериями направленности процессов, протекающих в стандартных условиях [5, 6]. Например, критерием самопроизвольности можно считать высокие по абсолютной величине отрицательные (как правило, более -40 кДж/моль) значения ΔG_T° . Напротив, реакции, характеризующиеся высокими положительными значениями ΔG_T° , превышающими $+40$ кДж/моль, возможны только в особых условиях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице представлены значения изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры для исследуемых процессов взаимодействия компонентов сланцев с кислородом (I), водой (II), сероводородом (III), сернистым газом (IV), серным ангидридом (V), а также термического разложения (VI). Как видно из таблицы (реакции 1–14), все изучаемые процессы окисления исходных и промежуточных продуктов кислородом воздуха и серой являются самопроизвольными, о чем свидетельствуют большие отрицательные значения ΔG_T° . Промежуточные газообразные (H_2S , SO_2 , CS_2 , CO , NO) и твердые (C, S) продукты, образующиеся в ходе термической деструкции и окисления керогена, пирита и серы, с учетом высоких

отрицательных значений ΔG_T° должны легко вступать в реакции окисления, конечными продуктами которых являются высшие оксиды серы, углерода и азота, представляющие серьезную экологическую опасность для окружающей среды. Анализ процессов взаимодействия исходных и промежуточных продуктов с водой и водяным паром (реакции 15–22) позволил установить, что самопроизвольно могут протекать только реакции 18 и 21. Процессы химического связывания токсичных газообразных компонентов (CS_2 , COS , CO , NO_2) водой (водяным паром) имеют высокие по абсолютной величине положительные величины ΔG_T° и поэтому не могут служить способом самопроизвольной детоксикации этих промежуточных продуктов на стадии их образования в исследуемом интервале температур.

Для производств, осуществляющих термическую переработку сланцев, актуальной является проблема эффективного связывания токсичного газообразного сероводорода [1]. Анализ процессов с участием H_2S (реакции 23–31) позволяет судить о том, что собственные компоненты сланцев: CaCO_3 , FeCO_3 , TiO_2 (реакция 28 при $T > 973$ К, реакции 30 и 31 соответственно) могут реагировать с сероводородом на стадии его образования. Доказано, что оксиды кальция и железа (реакции 25 и 27), формирующиеся в зольных остатках сланца, принципиально обеспечивают самопроизвольное связывание H_2S с образованием соответствующих сульфидов, т.е. имеется термодинамическая возможность применения собственных компонентов золы сланцев в качестве химических сорбентов газообразного H_2S , что снижает вероятность его залповых выбросов. Газообразный H_2S может активно связываться и сульфидом углерода – промежуточным продуктом термообработки сланцев (реакция 24).

Процессы взаимодействия диоксида серы с оксидами углерода (II) (реакции 32 и 33) и NO_2 (реакция 34) имеют большие отрицательные значения ΔG_T° и могут быть рассмотрены как самопроизвольные промежуточные реакции в общем цикле превращений серосодержащих компонентов:



Проанализируем теперь реакции серного ангидрида с компонентами сланцев (35–38). Все исследуемые превращения химического связывания SO_3 являются самопроизвольными. Очень высокие отрицательные значения ΔG_T° ($-3167.689 \dots -194.78$ кДж/моль) свидетельствуют о высокой вероятности смещения равновесия в сторону образования продуктов реакции. Следует отметить, что оксид кальция в присутствии CO_2 может самопроизвольно связываться с SO_2

Температурные зависимости изменения стандартной энергии Гиббса исследуемых реакций (кДж/моль) в интервале от 298 К до Т

№	Реакция	298 К	373 К	473 К	573 К	673 К	773 К	873 К	973 К	1073 К	1173 К	1273 К	Т
I. Реакции окисления кислородом воздуха и серой													
1	$4\text{FeS}_2(\text{тв}) + 11\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв}) + 8\text{SO}_2(\text{г})$	-3215.275	-3191.120	-3158.144	-3124.657	-3090.937	-3057.184	-3023.548	-2990.147	-	-	-	1000
2	$2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-990.406	-1094	-962.988	-947.86	-932.230	-916.130	-900.800	-885	-869.170	-853.280	-837.300	1800
3	$\text{S}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г})$	300.215	-300.953	-	-	-	-	-	-	-	-	-	368
4	$\text{S}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г})$	-538.539	-529.3	-517.4	-505.89	-497.7	-483.8	-473.18	-462.797	-452.64	-442.68	-432.92	2000
5	$2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{S}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	86.475	79.502	70.943	63.111	55.912	49.275	43.149	37.491	32.267	27.447	23.012	1800
6	$2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$	-141.936	-127.801	-108.908	-90.057	-71.282	-52.596	-34.003	-15.504	2.904	21.222	39.453	1300
7	$\text{CS}_2(\text{тв}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г})$	-944.726	-933.878	-919.167	-904.272	-889.254	-874.148	-858.980	-843.770	-828.530	-803.273	-798.005	1800
8	$2\text{C}(\text{тв}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г})$	-274.317	-287.79	-305.86	-323.9	-341.85	-359.66	-377.43	-395.10	-412.56	-429.97	-447.25	2500
9	$2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г})$	-512.219	-498.648	-480.408	-462.117	-443.826	-425.56	-407.332	-389.148	-371.011	-352.926	-33.991	2500
10	$\text{C}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$	-394.5	-394.6	-394.8	-395.05	-395.2	-395.4	-395.5	-395.5	-395.5	-395.5	-395.50	2500
11	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$	-70.572	-59.49	-44.47	-29.3	-14.06	1.236	16.57	31.80	47.07	62.368	77.54	1500
12	$\text{TiS}_2(\text{тв}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = \text{TiO}_2(\text{тв}) + 2\text{SO}_2(\text{г})$	-1160.173	-1149	-	-	-	-	-	-	-	-	-	420
13	$\text{CO}(\text{г}) + \text{S}(\text{г}) = \text{COS}(\text{г})$	-265.127	-245.212	-242.360	-229.899	-217.789	-205.991	-194.477	-183.220	-172.201	-161.401	-150.805	1800
14	$\text{C}(\text{тв}) + 2\text{S}_2(\text{г}) = \text{CS}_2(\text{г})$	-412.276	-404.866	-395.838	-387.591	-379.988	-372.935	-366.371	-360.218	-354.458	-349.051	-343.965	368.6
II. Реакции взаимодействия с водой (водяным паром)													
15	$\text{S}(\text{тв}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$	174.151	154.191	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1800
16	$\text{CS}_2(\text{тв}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г})$	46.393	45.726	45.669	44.321	43.721	43.146	42.5789	42.002	41.404	40.777	40.113	380
17	$\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$	-19.862	-22.913	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2500
18	$\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$	-28.627	-25.51	-21.5	-17.667	-13.99	-10.459	-7.053	-3.765	-0.5619	2.538	5.559	1800
19	$\text{COS}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{H}_2\text{S}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$	358.605	357.139	356.328	355.596	354.949	354.396	360.349	360.716	361.079	361.433	361.775	1500
20	$\text{C}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$	91.179	83.478	80.545	85.968	99.743	126.517	152.384	191.266	238.533	294.192	358.250	380
21	$\text{SO}_3(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$	-81.727	-69.128	-	-	-	-	-	-	-	-	-	380
22	$\text{NO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{HNO}_3(\text{ж})$	124.447	135.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1800
III. Реакции взаимодействия с сероводородом													
23	$\text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) = 3\text{S}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	625.076	608.877	588.330	568.83	550.246	532.476	515.443	499.085	483.353	468.208	453.612	1800
24	$\text{COS}(\text{г}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \text{CS}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-87.392	-79.988	-78.987	-78.03	-77.096	-76.168	-75.238	-74.297	-73.341	-72.364	-71.362	1800
25	$\text{CaO}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \text{CaS}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	369.308	369.443	369.660	368.7	366.8	365.8	364.8	363.9	362.9	361.9	361.03	1800
26	$\text{MgO}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \text{MgS}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	370.089	369.5	368.7	367.7	366.8	365.8	364.8	363.9	362.9	361.9	361.03	1800
27	$\text{FeO}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \text{FeS}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	48.365	47.631	-	-	-	-	-	-	-	-	-	411
28	$\text{CaCO}_3(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \text{CaS}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$	66.549	54.43	38.39	22.56	6.910	-8.477	-23.66	-38.7	-43.67	-	-	1000
29	$\text{MgCO}_3(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \text{MgS}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$	902.191	888.5	870.2	851.95	833.88	-	-	-	-	-	-	750
30	$\text{FeCO}_3(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \text{FeS}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$	-25.138	-37.32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	411
31	$\text{TiO}_2(\text{тв}) + 2\text{H}_2\text{S} = \text{TiS}_2(\text{тв}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-165.39	-165.31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	420

Таблица. Окончание

П/п №	Реакция	298 К	373 К	473 К	573 К	673 К	773 К	873 К	973 К	1073 К	1173 К	1273 К	T
IV. Конверсия сернистого газа													
32	$\text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{CO}(\text{г}) = \text{S}(\text{тв}) + 2\text{CO}_2(\text{г})$	-213.811	-199.952	-	-	-	-	-	-	-	-	-	368.6
33	$2\text{SO}_2(\text{г}) + 4\text{CO}(\text{г}) = \text{S}(\text{г}) + 4\text{CO}_2(\text{г})$	-351.367	-336.099	-315.256	-294.417	-273.646	-252.962	-232.372	-211.879	-191.477	-171.165	-150.937	2000
34	$\text{SO}_2(\text{г}) + \text{NO}_2(\text{г}) = \text{S}(\text{тв}) + \text{NO}(\text{г})$	-36.445	-34.811	-32.604	-30.359	-28.069	-25.724	-23.316	-20.838	-18.286	-15.654	-12.941	1300
V. Реакции химического связывания серного ангидрида													
35	$\text{CaCO}_3(\text{тв}) + \text{SO}_3(\text{г}) = \text{CaSO}_4(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$	-218.94	-216.85	-213.98	-211.045	-208.05	-205.089	-202.2	-199.52	-197.05	-194.79	-	1200
36	$\text{MgCO}_3(\text{тв}) + \text{SO}_3(\text{г}) = \text{MgSO}_4(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$	-3167.689	-3166.501	-3165.027	-3171.674	-3162.2	-	-	-	-	-	-	750
37	$\text{FeCO}_3(\text{тв}) + \text{SO}_3(\text{г}) = \text{FeSO}_4(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$	-177.89	-174.7	-167.99	-158.7	-147.1	-134.4	-	-	-	-	-	855
38	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{тв}) + \text{SO}_3(\text{г}) = \text{CaSO}_4(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-283.788	-280.4	-275.5	-270.4	-269	-	-	-	-	-	-	600
VI. Процессы термического разложения													
39	$\text{FeS}_2(\text{тв}) = \text{FeS}(\text{тв}) + \text{S}(\text{г})$	306.775	293.401	-	-	-	-	-	-	-	-	-	411
40	$\text{CaCO}_3(\text{тв}) = \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$	130.544	118.571	102.756	87.150	71.759	56.579	41.592	26.805	12.198	-2.234	-	1200
41	$\text{MgCO}_3(\text{тв}) = \text{MgO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$	-937.488	-995.283	-973.978	-992.515	-1010.85	-	-	-	-	-	-	750
42	$\text{FeCO}_3(\text{тв}) = \text{FeO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$	-137.658	-191.046	-263.746	-336.365	-408.789	-480.919	-	-	-	-	-	855
43	$\text{CaSO}_4(\text{тв}) = \text{CaO}(\text{тв}) + \text{SO}_3(\text{г})$	349.335	335.272	316.603	298.064	279.660	261.539	243.674	226.209	209.087	192.409	176.208	1300
44	$\text{MgSO}_4(\text{тв}) = \text{MgO}(\text{тв}) + \text{SO}_3(\text{г})$	232.808	218.459	199.534	180.820	162.322	144.045	125.998	108.186	90.619	72.299	56.233	1300
45	$\text{FeSO}_4(\text{тв}) = \text{FeO}(\text{тв}) + \text{SO}_3(\text{г})$	204.337	187.692	188.305	135.700	106.444	75.254	42.402	8.047	-27.682	-64.679	-102.856	1300
46	$2\text{CaO}(\text{тв}) + 2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CaSO}_4(\text{тв}) + \text{C}(\text{тв})$	-446.145	-403.667	-347.173	-290.981	-235.257	-180.144	-125.761	-72.203	-19.553	32.123	82.767	1400
47	$2\text{CaCO}_3(\text{тв}) + 4\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{тв}) + 2\text{CO}_2(\text{г})$	-228.636	-188.8	-136.7	-85.72	-35.96	12.39	25.189	-	-	-	-	800
VII. Реакции взаимодействия с диоксидом кремния (α -кварцем)													
48	$\text{CaSO}_4(\text{тв}) + \text{SiO}_2(\text{тв}) = \text{CaSiO}_3(\text{тв}) + \text{SO}_3(\text{г})$	257.771	244.433	229.058	215.933	204.761	195.366	-	-	-	-	-	846
49	$\text{MgSO}_4(\text{тв}) + \text{SiO}_2(\text{тв}) = \text{MgSiO}_3(\text{тв}) + \text{SO}_3(\text{г})$	195.295	181.047	162.301	143.830	125.649	107.775	-	-	-	-	-	846
50	$\text{FeSO}_4(\text{тв}) + \text{SiO}_2(\text{тв}) = \text{FeSiO}_3(\text{тв}) + \text{SO}_3(\text{г})$	203.379	194.079	178.181	158.899	136.757	112.146	-	-	-	-	-	846
51	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{тв}) + \text{SiO}_2(\text{тв}) = \text{CaSiO}_3(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-1919.274	-1930.526	-1946.055	-1961.719	-	-	-	-	-	-	-	600
52	$\text{CaO}(\text{тв}) + \text{SiO}_2(\text{тв}) = \text{CaSiO}_3(\text{тв})$	-91.554	-90.83	-87.54	-82.097	-74.89	-66.14	-	-	-	-	-	846
53	$\text{MgO}(\text{тв}) + \text{SiO}_2(\text{тв}) = \text{MgSiO}_3(\text{тв})$	-37.936	-37.65	-36.84	-35.74	-34.44	-32.99	-	-	-	-	-	846
54	$\text{FeO}(\text{тв}) + \text{SiO}_2(\text{тв}) = \text{FeSiO}_3(\text{тв})$	-62.092	-70.134	-81.83	-94.43	-107.76	-121.7	-	-	-	-	-	846
55	$\text{CaSiO}_3(\text{тв}) + \text{SiO}_2(\text{тв}) = \text{CaSiO}_3(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$	39.250	27.999	15.481	5.308	-2.869	-9.301	-	-	-	-	-	846
56	$\text{MgCO}_3(\text{тв}) + \text{SiO}_2(\text{тв}) = \text{MgSiO}_3(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$	11.006	10.967	10.725	10.155	9.169	-	-	-	-	-	-	750
57	$\text{FeSiO}_3(\text{тв}) + \text{SiO}_2(\text{тв}) = \text{FeSiO}_3(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$	25.397	19.28	10.104	8.697	-10.444	-21.296	-	-	-	-	-	846

(реакция 46) с образованием дополнительного количества устойчивого ангидрита CaSO_4 и тем самым обеспечивает снижение экологической опасности, исходящей от сернистого газа.

Из числа карбонатов наиболее активное связывание SO_3 обеспечивает магнезит (реакция 36), дополнительное введение которого в реакционную смесь может повысить экологическую безопасность сланцевого производства.

Среди самопроизвольных процессов термического разложения компонентов сланца, кроме деградации керогена, можно выделить процессы декарбонизации кальцита, магнезита и сидерита до соответствующих оксидов. Образующиеся по обратным реакциям (44, 45) сульфаты магния и железа не являются устойчивыми в области исследуемых температур. В то же время ангидрит термодинамически устойчив по отношению к термическому разложению до оксидов CaO и SO_3 (реакция 43). С этой точки зрения, ангидрит как серосодержащий компонент не представляет экологической опасности.

Оксид кальция, образующийся либо в ходе термического разложения кальцита (реакция 40), либо введенный дополнительно в реакционную смесь, может активно связывать газообразный SO_3 (реакция 43).

Проанализируем далее процессы взаимодействия промежуточных и исходных соединений Ca , Mg и Fe с α -кварцем, являющимся собственным компонентом сланцев. Процессы взаимодействия сульфатов Ca , Mg и Fe с диоксидом кремния (реакции 48–50) являются вынужденными и были сняты с дальнейшего рассмотрения. Процессы силикатизации CaO , MgO и FeO (52–54), напротив, являются самопроизвольными и судя по величине ΔG_T° ($-121.7 \dots -31.62$ кДж/моль), могут реально происходить с достаточной вероятностью, несмотря на участие только твердых фаз. Процесс взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с SiO_2 (реакция 51) также является самопроизвольным. Следовательно, реакции с диоксидом кремния (51–54) необходимо отнести к категории конкурирующих реакций химического связывания токсичных газообразных продуктов (реакции 38, 43, 44, 45). Значения ΔG_T° реакций карбонатов кальция и железа с диокси-

дом кремния (55 и 57 соответственно) в интервале температур 573–673 К переходят от положительных к отрицательным, причем абсолютные величины незначительны. Поэтому влияние указанных процессов следует учитывать только при высоких (более 673 К) температурах. Выявление роли каолинита и диоксида титана в процессе термической переработки горючих сланцев при высоких температурах, уточнение направлений отдельных процессов, характеризующихся невысокими по абсолютной величине положительными или отрицательными значениями ΔG_T° путем расчета величины ΔG_T (реакции 18, 28, 56) – предмет дальнейших исследований.

Полученные результаты позволяют прогнозировать экологическую ситуацию на сланцехимических предприятиях. Практические рекомендации, разработанные авторами, целесообразно использовать не только при проведении процессов термолиза, пиролиза и крекинга сланцев, но и в производстве функциональных композиционных материалов со сланцевыми наполнителями [7, 8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по химии и технологии твердых горючих ископаемых / А.Н. Чистяков, Д.А. Розенталь, Н.Д. Русьянова и др. СПб.: Синтез, 1996. 363 с.
2. Каттай В.А. // Горючие сланцы. 1989. Т. 6/2. С. 117.
3. Каширский В.Г. // Комплексное использование тепла и топлива в промышленности. Саратов: СГТУ, 1995. С. 4–7.
4. Добрянский А.Ф. Горючие сланцы СССР. Л.; М.: ГНТИ, 1947. 232 с.
5. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тумашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высш. школа, 1989. 384 с.
6. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Т. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
7. Решетов В.А. // Тез. докл. Междунар. научно-техн. конф. по проблемам развития сланцевой промышленности в России. Саратов, Балаково, 1994. С. 28–33.
8. Патент РФ № 2074237 // Решетов В.А., Мартынов В.С., Курсков С.Н., Симонов В.Ф. Оpub. 27.02.97. Б. И. № 6.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.64:536.7:678.19

СТЕКЛОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНИТОВ

© 1999 г. Е. А. Крылов

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского*

Поступила в редакцию 27.04.98 г.

По температурной зависимости теплоемкости 14-ти сульфоксильных, карбоксильных, гидроксильных полифункциональных катионитов в пяти солевых формах каждого, при равновесных концентрациях гидратационной воды в них, 273 К и 101.325 кПа впервые определены температуры релаксационного перехода ионитов из стеклообразного состояния в высокоэластическое (T_g). Показано, что ниже 150 К все указанные иониты стеклообразны, а выше 290 К – высокоэластичны; чем больше концентрация гидратационной воды в ионитах, тем ниже их T_g . Установлено, что присутствие в ионитах “свободной” (микрокапельно адсорбированной) воды на величину их T_g не влияет. Применен метод определения равновесного количества гидратационной воды в ионитах по разности суммарного содержания в них воды в равновесно набухшем состоянии и содержания “свободной” воды. Содержание же последней при этом определено калориметрически, по энтальпии плавления ее после предварительной кристаллизации в калориметре. Показано, что чем больше содержание сшивающего агента в ионите, тем больше его температура T_g .

Как известно, аморфные полимеры могут находиться в трех релаксационных состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Для органических ионитов, поскольку они имеют сетчатую структуру, последнее из этих состояний исключено. Однако переход из высокоэластического состояния в стеклообразное для ионитов принципиально возможен. Ионообменные процессы, ведущиеся в прикладных целях, обычно протекают в водной среде. При этом гидратация ионогенных групп ионита расслабляет межцепное взаимодействие в нем и, тем самым, понижает его температуру стеклования (T_g). Так что в зависимости от содержания гидратационной воды в них и температуры набухшие иониты находятся в стеклообразном или высокоэластическом состоянии. Однако условия и характеристики соответствующего релаксационного перехода ионитов не изучены. В частности, нет данных об их температурах стеклования.

Исследованные нами 14 сульфоксильных, карбоксильных, гидроксильных и полифункциональных катионитов (табл. 1), в среднем по пять разновидностей каждого, различающихся по катиону и равновесному количеству гидратационной воды (табл. 2), выше 290 К все находились в высокоэластическом состоянии. Между 200 и 290 К расстекловывались 64 из указанных разновидностей катионитов, между 150 и 200 К – 47 разновидностей их, а ниже 150 К все изучавшиеся разновидности катионитов находились в стеклообразном состоянии. Равновесное содержание в них гидратационной воды (растворимость воды) при

273 К и 101.325 кПа составляло от 3 до 7 кг-молей на условный кг-экв. катионита¹ (табл. 2).

Предварительно катиониты тщательно очищали от примесей мономеров и катионов металлов. Полную обменную емкость (ПОЕ) катионитов определяли путем потенциометрического титрования их водородных форм по методике [1] с погрешностью не более 3%. Солевые формы катионитов получали путем обработки водородной или натриевой формы их водными растворами солей соответствующих металлов. Цинк-аммиачную форму катионитов получали, пропуская через их водородную форму 0.5 н. по цинку раствор комплексной цинк-аммиачной соли $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. При этом были приняты меры для предотвращения гидролиза. Содержание металлов (катионов) в растворах определяли атомно-абсорбционным методом. Обезвоживание образцов катионитов производили путем высушивания их в вакууме при 345 ± 5 К до постоянной массы (катионитов в комплексной цинк-аммиачной форме – путем высушивания в вакууме при 320 К, в присутствии ангидрона). При этом остаточное содержание воды в катионитах не превышало 0.3 мас. % (по данным газохроматографического анализа [2]).

Температуры стеклования ионитов в данной работе определялись по температурной зависимости их теплоемкости. В калориметре переменной температуры с адиабатической оболочкой [3] была измерена теплоемкость всех указанных выше

¹ За условный килограмм-эквивалент (услов. кг-экв.) данной моноформы катионита принята масса катионита в килограммах, содержащая один килограмм-эквивалент соответствующего металла.

Таблица 1. Характеристики изученных катионитов

Катион	Состав матрицы	Ионогенные группы	ПОЕ $\times 10^3$, кг-экв./кг
КУ-2	Сульфированный сополимер стирола с 8 мас. % дивинилбензола (ДВБ)	$-\text{SO}_3\text{H}$	5.0
КУ-23	Химический аналог КУ-2 с макропористой структурой	$-\text{SO}_3\text{H}$	4.9
СБС-1	Сульфированный сополимер стирола с бутадиеном	$-\text{SO}_3\text{H}$	2.9
КРС-8п	Сульфированный сополимер стирола с 8 мас. % <i>n</i> -дивинилбензола	$-\text{SO}_3\text{H}$	5.1
КБ-2	Полиакриловая кислота, сшитая 2 мас. % ДВБ	$-\text{COOH}$	11.7
КБ-4	Полиметакриловая кислота, сшитая 4 мас. % ДВБ	$-\text{COOH}$	9.8
КБ-4П-2	Полиметакриловая кислота, сшитая 2.5 мас. % ДВБ	$-\text{COOH}$	9.9
СГ-1	Полиметакриловая кислота, сшитая 7 мас. % диметакрилата триэтиленгликоля (ДТГ)	$-\text{COOH}$	9.7
Биокарб-А	Полиакриловая кислота, сшитая 6 мас. % диметакрилата этиленгликоля (ДЭГ)	$-\text{COOH}$	12.7
Биокарб-М	Полиметакриловая кислота, сшитая 6 мас. % (ДЭГ)	$-\text{COOH}$	10.9
КФУА	Продукт поликонденсации феноксиуксусной кислоты, анизола и формальдегида	$-\text{COOH}$	3.3
КУ-1	Продукт поликонденсации <i>n</i> -фенолсульфокислоты с формальдегидом	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{OH}$	2.3 3.0
Резит	Продукт поликонденсации фенола с формальдегидом	$-\text{OH}$	2.8
КС-1	Продукт поликонденсации лигносульфоновых кислот	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{COOH}$ $-\text{OH}$	1.9 0.4 2.4

} 5.3

} 4.7

образцов ионитов в области 12–330 (60–330) К, с погрешностью 0.2–0.5% [3, 4]. Так как стеклование является релаксационным переходом [5, 6], температурная зависимость теплоемкости при нем проявляет подъем по *S*-образной кривой в интервале 10–30 К, середина которого принимается за температуру стеклования. Это иллюстрирует рис. 1.

На рис. 1 представлена температурная зависимость теплоемкости ряда образцов натриевой формы катионита КУ-2, содержащих различные количества практически только гидратационной воды². На кривых 2–5 четко проявился *S*-образный подъем теплоемкости, отвечающий расстеклованию ионита, причем видно, что с ростом содержания воды в нем понижается его T_g .

Однако кроме гидратационной воды, образующей ион-дипольные и водородные связи с ионогенными группами, в набухшем ионите обычно содержится так называемая “свободная” вода, находящаяся в микрокапельном состоянии в капиллярах и микропорах ионита [7–10]. В связи с этим в данной работе показано, что “свободная” (мик-

рокапельная) вода на величину T_g ионита не влияет (см. рис. 2).

Для определения содержания гидратационной и свободной воды в ионитах (раздельно) нами применен тоже калориметрический метод, аналогичный описанному в работе [11] методу определения растворимости кристаллизующихся пластификаторов в полимерах. Он состоит в следующем. Тщательно высушенные образцы ионита точно определенной массы выдерживаются в эксикаторе над водой разное время. По увеличении массы этих образцов определяют количества поглощенной ими воды (пара). Затем каждый из образцов помещается в ампулу калориметра (переменной температуры, с адиабатической оболочкой) и производятся измерения его теплоемкости в области 60–330 К. При этом на кривых теплоемкости проявляется *S*-образный подъем, вызванный расстеклованием ионита, а также разрыв около 273 К, отвечающий плавлению “свободной” воды, закристаллизовавшейся при предварительном охлаждении калориметра. По количеству теплоты, потребовавшейся для расплавления кристаллов “свободной” воды, и известной удельной энтальпии плавления индивидуальной воды рассчитывают массу “свободной” воды в соответствующем образце ионита.

² Ранее при изучении изотерм сорбции ионитами воды [2] нами было установлено, что до поступления в иониты 60–80% равновесного количества воды в них “свободной” воды практически нет. Образцы ионитов, относящихся к рис. 1, отвечают указанному условию.

Таблица 2. Температура стеклования (T_g) катионитов при равновесном содержании гидратационной воды в них* (m , $T = 273$ К, $p = 101.325$ кПа)

Форма	m	T_g , К	Форма	m	T_g , К
Биокарб-М (6 мас. % ДЭГ)			КБ-4П-2 (6 мас. % ДВБ)		
H ⁺	2.9	175	H ⁺	3.0	170
Na ⁺	6.8	225	Na ⁺	6.8	215
Биокарб-М (24 мас. % ДЭГ)			Zn ²⁺	3.8	190
H ⁺	2.8	195	СГ-1 (7 мас. % ДТГ)		
Биокарб-А (6 мас. % ДЭГ)			H ⁺	3.1	175
H ⁺	2.8	170	Li ⁺	7.0	235
Биокарб-А (24 мас. % ДЭГ)			Na ⁺	7.0	235
H ⁺	2.6	185	K ⁺	6.1	220
КБ-2 (2 мас. % ДВБ)			Mg ²⁺	5.7	235
H ⁺	3.1	160	Ca ²⁺	5.5	230
Na ⁺	7.0	210	Ba ²⁺	5.4	225
Zn ²⁺	3.7	185	Mn ²⁺	5.8	240
КБ-4 (4 мас. % ДВБ)			Co ²⁺	6.6	250
H ⁺	3.0	165	Cu ²⁺	3.6	175
Na ⁺	6.7	210	Zn ²⁺	3.9	205
Zn ²⁺	3.7	185	СГ-1 (15 мас. % ДТГ)		
КУ-2 (8 мас. % ДВБ)			H ⁺	3.1	190
H ⁺	4.0	160	КФУА		
Li ⁺	4.8	170	H ⁺	3.1	160
Na ⁺	4.8	170	Na ⁺	7.1	200
K ⁺	4.3	165	Zn ²⁺	3.7	180
Mg ²⁺	4.0	185	КУ-23 (8 мас. % ДВБ)		
Ca ²⁺	3.9	185	H ⁺	4.0	160
Ba ²⁺	3.8	180	Na ⁺	4.7	165
Mn ²⁺	4.0	190	Ca ²⁺	4.0	180
Co ²⁺	4.0	190	Zn ²⁺	3.7	190
Cu ²⁺	3.6	190	СБС-1		
Zn ²⁺	3.7	190	H ⁺	3.9	150
КУ-2 (20 мас. % ДВБ)			Na ⁺	4.6	160
H ⁺	3.9	180	Zn ²⁺	3.6	185
КРС-8п (8 мас. % ДВБ)			КУ-1		
H ⁺	3.9	150	H ⁺	2.8	145
Na ⁺	4.6	160	Na ⁺	4.8	200
Zn ²⁺	3.6	185	Cu ²⁺	2.9	185
			Zn ²⁺	3.0	190
			КС-1		
			H ⁺	2.9	150
			Na ⁺	5.1	215
			Cu ²⁺	3.1	190
			Zn ²⁺	3.2	205

* За условный килограмм-эквивалент (услов. кг-экв.) данной моноформы катионита принята масса катионита в килограммах, содержащая один килограмм-эквивалент соответствующего металла.

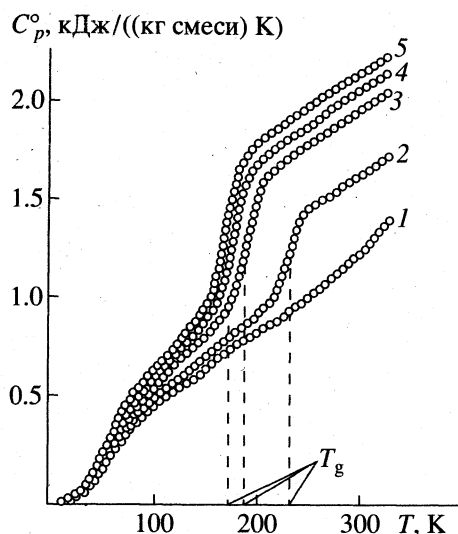


Рис. 1. Теплоемкость гидратированных образцов натриевой формы катионита КУ-2 при стандартном давлении (101.325 кПа): 1 – 4.0, 2 – 10.7, 3 – 22.6, 4 – 25.5, 5 – 27.4 мас. % H_2O (T_g – температура стеклования гидратированного катионита).

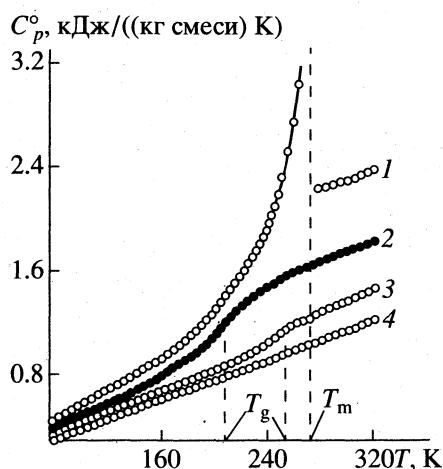


Рис. 2. Теплоемкость смесей цинковой формы катионита KC-1 с водой (T_g – температура стеклования гидратированного катионита, T_m – температура плавления “свободной” воды): 1 – 39.6, 2 – 19.0, 3 – 8.2, 4 – 0 мас. % H_2O .

Поскольку, как уже отмечено выше, гидратационная вода в ионитах не кристаллизуется, то ясно, что разность всей массы воды, введенной в сухой образец ионита, и массы “свободной” воды в нем представляет собой количество гидратационной воды в изучаемом образце ионита. Причем это именно равновесное количество ее, так как путем изучения изотерм сорбции воды (пара) ионитами автором [2] доказано, что при значительном содержании в ионитах “свободной” воды давление пара над ними весьма близко к давлению пара над индивидуальной водой при

соответствующей температуре, и иониты содержат практически равновесное количество гидратационной воды.

Рисунок 2 иллюстрирует нахождение в образце цинковой формы катионита KC-1 как гидратационной воды (вызвавшей расстеклование ионита при 205 K), так и “свободной” воды (плавление ее при 273 K).

На рис. 2 приведена температурная зависимость теплоемкости цинковой формы катионита KC-1 в зависимости от содержания в ней воды. Как видно из рисунка, график $C_p = f(T)$ образца 4 не проявил ни стеклования ионита, ни плавления, так как этот образец не содержал воды. Такой же график образца 3 проявил расстеклование около 240 K благодаря тому, что он содержал 8.2 мас. % гидратационной воды, но не проявил плавления, так как этот образец не содержал “свободной” воды. График $C_p = f(T)$ образца 2 проявил расстеклование около 210 K, так как он содержал 19 мас. % гидратационной воды, но тоже не проявил плавления “свободной” воды, а на графике $C_p = f(T)$ образца 1 проявились расстеклование ионита и плавление “свободной” воды (на графике эти эффекты перекрылись). Этот образец содержал 20.2 мас. % гидратационной воды (равновесное для него количество около 300 K) и 19.4 мас. % “свободной” воды. Рисунок 3 иллюстрирует нахождение в образце цинк-аммиачной формы катионита КУ-2 как гидратационной воды (вызвавшей расстеклование ионита при 185 K), так и “свободной” воды (плавление ее при 273 K).

Описанным выше методом автором определено равновесное количество гидратационной воды во всех указанных выше разновидностях 14 катионитов при 273 K и 101.325 кПа (табл. 2). Из табл. 2 следует, что содержание гидратационной воды в ионитах является важным фактором, влияющим на их температуру стеклования, наряду с влиянием на нее природы ионитов и их обменного катиона.

Из табл. 2 также видно, что набухшие в воде сильнокислотные сульфоксильные иониты в марганцевой, кобальтовой, медной, цинковой, магниевой, кальциевой и бариевой формах имеют более высокую температуру стеклования, чем в водородной и щелочных формах. Это, вероятно, обусловлено тем, что соответствующие двухвалентные катионы образуют дополнительные связи с сульфоксильными группами соседних полимерных цепей, чем дополнительно сшивают их. Этому соответствует и то, что увеличение содержания сшивающего агента в ионитах, например, в КУ-2 – дивинилбензола (ДВБ), в СГ-1 – диметакрилата триэтиленгликоля (ДТГ), в “Биокарбе” – диметакрилата этиленгликоля (ДЭГ), приводит к повышению температуры стеклования их.

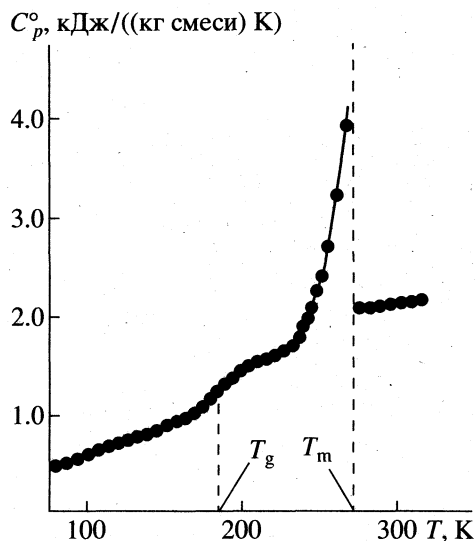


Рис. 3. Теплоемкость цинк-аммиачной формы катионита КУ-2, содержащей 18.2 мас. % гидратационной воды и 9.4 мас. % “свободной” воды (T_g – температура стеклования гидратированного катионита, T_m – температура плавления “свободной” воды).

Интерпретация некоторых других особенностей картины стеклования набухших катионитов, представленной в табл. 2, требует дополнительных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.А. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
2. Крылов Е.А. Термодинамика гидратации органических катионообменных полимеров и получение на их основе биологически активных композиций: Дис. ... докт. хим. наук. Н. Новгород: Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном университете, 1997. 280 с.
3. Колесов В.П. Основы термохимии. М.: Изд-во МГУ, 1996. С. 134–154.
4. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 8–10, 45–63.
5. Бартнев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высш. шк., 1983. С. 31–49.
6. Бартнев Г.М., Зеленов Ю.В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976. С. 87–91.
7. Пасечник В.Н., Самсонов В.Г. // Успехи химии. 1969. Т. 38. С. 1257.
8. Covindan K.P. // Indian J. Technol. 1964. V. 2. № 11. P. 361.
9. Кац Б.М., Лазарев М.Ю., Малиновский Е.К. // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46. № 12. С. 1337.
10. Гартман А.И., Вешев С.А. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2615.
11. Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Tsvetkova L.Ja. et al. // Acta Polymerica. 1983. B. 34. H. 8. S. 482.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.127

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИНГИБИРОВАННЫХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

© 1999 г. В. О. Кудышкин, И. Ф. Шадрин, Н. А. Мухитдинова

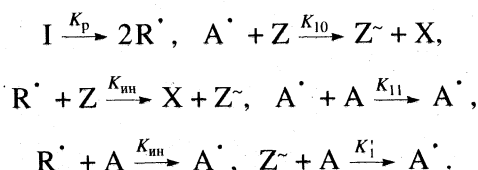
Академия наук Республики Узбекистан, Институт химии и физики полимеров, Ташкент

Поступила в редакцию 21.01.98 г.

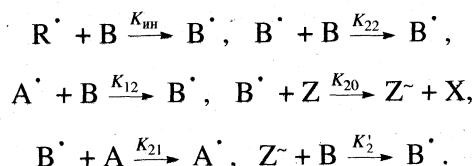
Предложена модель ингибированных радикально-цепных реакций и решена обратная кинетическая задача на примере совместной полимеризации в присутствии аутоингибитора. Вычислены абсолютные константы скоростей элементарных стадий процесса.

Основные уравнения для обратной кинетической задачи ингибированной радикальной полимеризации известны и ранее применялись в ряде работ для нахождения соотношений кинетических констант реакций [1–3]. Получены уравнения в безразмерных параметрах, связывающие коэффициент ингибирования и соотношения констант скоростей отдельных стадий процесса [4]. В данной работе предложена модель радикально-цепной реакции в присутствии аутоингибитора и найдены абсолютные кинетические константы процесса.

Рассмотрим кинетику радикально-цепной реакции веществ А в присутствии инициатора I и ингибитора Z в предположении, что радикал последнего Z[•] может частично реинициировать процесс и отсутствует бимолекулярный обрыв



В случае, если присутствуют два реагента, участвующие в радикальном процессе, кинетическая схема усложняется. Добавляются следующие реакции:



В виде системы уравнений эта схема выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} dA/dt = & -\left(K_{11}[R^\bullet][A] + K_1[Z^\bullet][A] + \right. \\ & \left. + K_{11}[A^\bullet][A] + K_{21}[B^\bullet][A]\right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dB/dt = & -\left(K_{11}[R^\bullet][B] + K_{12}[A^\bullet][B] + \right. \\ & \left. + K_2[Z^\bullet][B] + K_{22}[B^\bullet][B]\right), \end{aligned}$$

$$dZ/dt = -\left(K_{11}[R^\bullet][Z] + K_{10}[A^\bullet][Z] + K_{20}[B^\bullet][Z]\right),$$

$$\begin{aligned} dA^\bullet/dt = & K_{11}[R^\bullet][A] + K_{21}[B^\bullet][A] + \\ & + K_1[Z^\bullet][A] - K_{12}[A^\bullet][B] - K_{10}[Z][A^\bullet], \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} dB^\bullet/dt = & K_{11}[R^\bullet][B] - K_{21}[B^\bullet][A] + \\ & + K_2[Z^\bullet][B] - K_{12}[A^\bullet][B] - K_{20}[Z][B^\bullet], \end{aligned}$$

$$dZ^\bullet/dt = K_{11}[R^\bullet][Z] - K_1[Z^\bullet][A] +$$

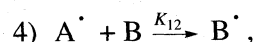
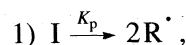
$$+ K_{10}[Z][A^\bullet] + K_{20}[B^\bullet][Z] - K_2[Z^\bullet][B],$$

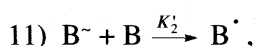
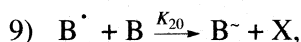
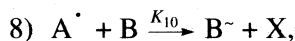
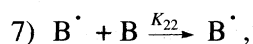
$$dR^\bullet/dt = 2fK_pI - K_{11}[R^\bullet]([Z] + [A] + [B]),$$

$$dI/dt = -K_p[I],$$

где f – эффективность иницирования.

Частным случаем замедленной радикально-цепной реакции является аутоингибированная совместная полимеризация аллильных мономеров В, которые в радикальном процессе способны образовывать стабильные малоактивные радикалы В[•], накапливающиеся в течение процесса и частично расходующиеся на реиницирование полимеризации





$$K'_1 \ll K_{10},$$

$$K'_2 \ll K_{20},$$

$$dI/dt = -K_p[I],$$

$$dR^\cdot/dt = 2fK_pI - K_{ин}[R^\cdot]([A] + [B]),$$

$$dA/dt = -\left(K_{ин}[R^\cdot][A] + K'_1[B][A] +\right.$$

$$\left.+ K_{11}[A^\cdot][A] + K_{21}[B^\cdot][A]\right),$$

$$dB/dt = -\left(K_{ин}[R^\cdot][B] + K_{12}[A^\cdot][B] +\right.$$

$$\left.+ K'_2[Z^\cdot][B] + K_{22}[B^\cdot][B] +\right.$$

$$\left.+ K_{10}[A^\cdot][B] + K_{20}[B^\cdot][B]\right), \quad (2)$$

$$dA^\cdot/dt = K_{ин}[R^\cdot][A] + K_{21}[B^\cdot][A] +$$

$$+ K'_1[B^\cdot][A] - K_{12}[A^\cdot][B] - K_{10}[B][A^\cdot],$$

$$dB^\cdot/dt = K'_2[B^\cdot][B] + K_{12}[A^\cdot][B] -$$

$$- K_{20}[B][B^\cdot] - K_{21}[B^\cdot][A],$$

$$dB^\cdot/dt = K_{ин}[R^\cdot][B] - K'_1[B^\cdot][A] +$$

$$+ K_{10}[B][A^\cdot] + K_{20}[B^\cdot][B] - K'_2[B^\cdot][B].$$

До настоящего времени сополимеризацию аллильных мономеров рассматривали, в основном, используя классическое уравнение сополимеризации, пути решения которого для концевой и предконцевой моделей показаны в работе [5]. Вместе с тем, эти кинетические схемы не учитывают константы передачи цепи, которые в случае наличия аутоингибитора могут иметь величины, сопоставимые с константами роста и оказывать существенное влияние на кинетику процесса. В разработанной модели ингибированной поли-

Зависимость концентраций мономерных звеньев в сополимере (a, b , моль/л, по отношению к общему объему реакционной смеси) от условий реакции

$[I] \times 10^2$, моль/л	A	B	$t \times 10^{-3}$, с	a	b
6.34	5.07	1.26	2.4	1.376	0.101
6.53	4.57	1.95	2.4	1.120	0.190
7.00	3.50	3.48	1.5	0.499	0.094
7.28	2.90	4.34	1.5	0.240	0.067
7.53	2.26	5.26	1.8	0.180	0.081
7.84	1.56	6.25	1.8	0.260	0.140
0.11	0.55	0.14	4.4	0.054	0.004
0.11	0.50	0.21	4.4	0.057	0.012
0.11	0.36	0.36	8.0	0.037	0.010
0.11	0.29	0.43	9.3	0.039	0.012
0.11	0.22	0.50	9.3	0.024	0.012
0.11	0.14	0.58	9.3	0.017	0.010

Обозначения: $[I]$ – концентрация инициатора, A и B – концентрация мономеров в смеси, t – время реакции.

меризации [4] авторы учитывают в кинетической схеме реакции передачи цепи, однако они оперируют безразмерными величинами, описывая процесс через относительные константы. Это, с одной стороны, позволяет получить более точные результаты, но, с другой стороны, модель оказывается менее информативной. В частности, зная абсолютные величины констант, можно проследить кинетику превращения радикалов.

Предложенная нами модель позволяет, оперируя исходными данными процесса и степенью превращения компонентов на различных его стадиях, рассчитать абсолютные кинетические константы. Мы продемонстрируем это на примере реакции радикальной сополимеризации диметиламиноэтиламметакрилата и аллилглицидилового эфира. Для этой конкретной системы в рассматриваемых условиях практически можно не учитывать реакции 7) и 11), что подтверждено соответствующими исследованиями [6]. В связи с этим схема несколько упрощается, что делает возможным провести расчет на основании данных таблицы. Не учитываем мы также реакции бимолекулярного обрыва, имеющие место на начальных степенях превращения, их скорость на несколько порядков ниже скоростей реакций роста, в связи с чем эта реакция не влияет существенно на скорость расходования мономеров и радикалов. Величина f определена экспериментально и для описываемых условий находится в интервале 0.59–0.62. Решение системы дифференциальных уравнений (2) на первом этапе проводилось методом Рунге–Куты–Фельберга четвертого порядка точности [7], но вследствие больших различий во временах процессов кинетичес-

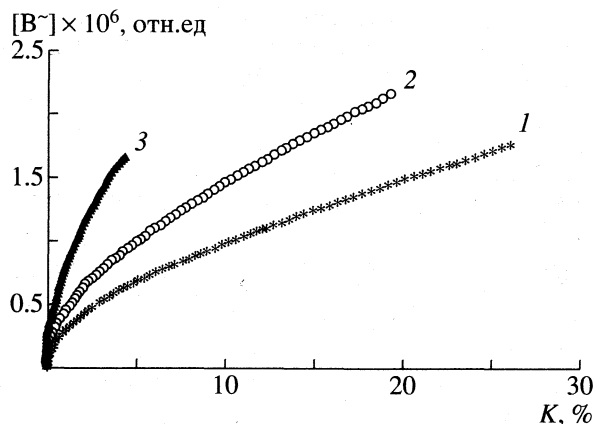


Рис. 1. Зависимости относительной концентрации стабильных радикалов $B^\bullet$ от конверсии (K) для различного состава реакционной смеси: соотношение $A : B = 80 : 20$ (1), $70 : 30$ (2), $50 : 50$ (3).

кой схемы, а следовательно, и регулировки шага интегрирования, мы были вынуждены применить другой метод. В дальнейшем решение системы проводилось методом предсказание–коррекции Хэминга четвертого порядка точности [8], который оказался более устойчивым и работоспособным. Для решения обратной задачи, поиска параметров системы дифференциальных уравнений, мы применили модифицированный метод Розенброка [8] как наиболее устойчивый и работоспособный на сложной гиперповерхности минимизируемого функционала $F(K_{11}, K_{12}, K_{21}, \dots) = S[(m_1^a - m_1^T)^2 + (m_2^a - m_2^T)^2 + (m_1^a/m_2^a - m_1^T/m_2^T)^2]$, где m_i^a , m_i^T — соответственно экспериментальная и теоретическая i -я компонента состава сополимера. В результате проведенного поиска получены следующие параметры системы: $K_{11} = 6 \times 10^3$, $K_{12} = 6 \times 10^2$, $K_{21} = 3 \times 10^3$, $K_{20} = 4 \times 10^3$, $K_{10} = 1.5 \times 10^3$, $K_1' = 2 \times 10^2$, $K_p = 1.46 \times 10^{-5}$ л/(моль с).

При решении обратных задач установление достоверности и единственности решения является важной проблемой. До настоящего времени все методы отыскания минимума функции суммы квадратов разностей для многомерных функций с ограничениями на переменные практически сводятся к поиску локального экстремума, который при условии удовлетворительной сходимости опытных и расчетных данных принимается априори за глобальный экстремум [9, 10]. По поводу достоверности полученных результатов можно отметить следующее. 1) Рассчитанные нами константы по своим значениям соответствуют общему порядку величин, характерных для радикальной полимеризации [11]. 2) Константа распада инициатора была нами определена экспериментально и составила 2.25×10^{-5} л/(моль с). В то же

время величина K_p , полученная в результате расчета, составила 1.5×10^{-5} л/(моль с). Достаточно близкие значения величин свидетельствуют в пользу достоверности полученных результатов.

Соотношения между приведенными константами в целом соответствуют фундаментальным представлениям о радикальной сополимеризации. Действительно, известно, что более активный мономер в реакции сополимеризации дает более пассивный радикал и наоборот (согласно нашим результатам, $K_{21} > K_{12}$). Как показывает расчет, $K_{10} > K_1'$, это приводит к накоплению радикалов B и внешне выражается в увеличении порядка по инициатору с ростом степени превращения. Скорость сополимеризации резко снижается при увеличении в реакционной смеси доли аллилглицидилового эфира. Кроме того, во всем интервале соотношений мономеров сополимер обогащен звеньями более активного мономера диметиламиноэтилметакрилата. Это соответствует случаю, когда $K_{11} > K_{12}$, что и следует из результатов расчета. Все вышеизложенное позволяет судить на полуколичественном уровне о достоверности полученных констант.

Имеется и другой подход. При решении системы дифференциальных уравнений ряд констант выбирается на основании литературных данных, а оставшиеся рассчитываются [12]. Уменьшение количества неизвестных величин в модели положительно сказывается на точности рассчитываемых констант. Однако в этом случае необходимо абсолютное соответствие условий проведения реакций, что на практике встречается довольно редко. Мы включили известную константу (K_p) в расчет и полученный результат сравнивали с экспериментальным. Это является дополнительным доказательством достоверности результатов, а также косвенно свидетельствует о соответствии модели реальному эксперименту. Экспериментальное определение остальных констант невозможно, поэтому для выявления соответствия модели эксперименту проводили расчет параметров процесса на основании вычисленных кинетических констант.

На рис. 1 показано накопление стабилизированных сопряжением радикалов $B^\bullet$. Подобные зависимости можно построить для любого компонента системы. Такой анализ невозможен в рамках классической кинетической схемы сополимеризации, согласно которой до настоящего времени рассматривались аналогичные процессы. Поэтому приведенная нами схема является более информативной.

На рис. 2 показана зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси. Кривая построена на основании разработанной модели, удовлетворительно описывает данные эксперимента, что также может свидетельство-

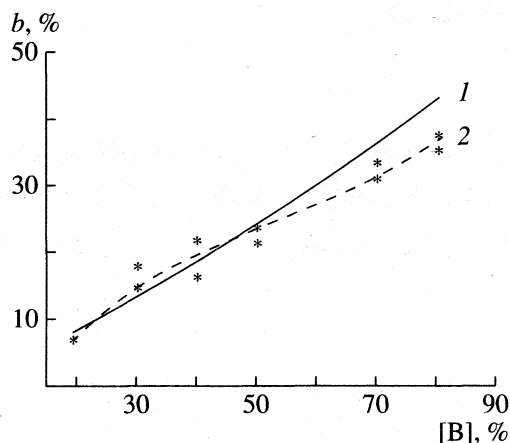


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси: 1 – теоретическая кривая, 2 – экспериментальные точки.

вать о ее корректности. Некоторое отклонение наблюдается для высоких относительных концентраций аутоингибитора В в системе, что вызвано, по-видимому, влиянием побочных реакций, характерных для аллильных мономеров и не учитываемых этой схемой. Однако и в этом случае отклонение не превышает 4% по абсолютному значению.

Таким образом, в данной работе предложена модель ингибированных радикально-цепных процессов, которая реализована на конкретном примере аутоингибированной сополимеризации. При-

менение этой модели позволяет рассчитать абсолютные кинетические константы, которые достаточно корректно описывают эксперимент.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kice J.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 6274.
2. Багдасарян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
3. Хэм Д. Полимеризация виниловых соединений. М.: Химия, 1973.
4. Смирнов Б.Р., Карапетян З.А. // Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977. С. 10.
5. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 368 с.
6. Мухитдинова Н.А., Кудышкин В.О. // Высокомолекуляр. соединения. 1992. Т. 34. Б № 12. С. 34.
7. Дьяконов В.П. Справочник по алгоритмам и программам на языке бейсик для персональных ЭВМ. М.: Наука, 1987. 240 с.
8. Шуп Т. Решение инженерных задач на ЭВМ. М.: Мир, 1982. 120 с.
9. Безденежных А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. Л.: Химия, 1973. С. 117–118.
10. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
11. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. С. 220.
12. Балашов А.Л., Данов С.М., Чубаров Г.А. // Журн. физ. химии. 1996. № 8. С. 1375.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ *бис*(ДИМЕТИЛДИОКСИМАТО)НИКЕЛЯ(II) ПРИ УДАРНО- И КОМПРЕССИОННО-СДВИГОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© 1999 г. О. В. Михайлов, С. В. Половняк, В. К. Половняк, Р. Я. Дебердеев

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 17.03.98 г.

Описан вариант твердофазного синтеза с наложением на реакционную систему динамического воздействия со сдвигом вдоль плоскостей граней реагирующих веществ, проиллюстрированный на примере синтеза хорошо известного хелата Ni(II) с диметилглиоксимом.

Как известно, современные процессы твердофазного синтеза при высоких давлениях протекают в статическом режиме и возможность их осуществления обусловлена деформацией кристаллических решеток веществ – участников реакции [1, 2]. Реализация таких процессов в статических условиях, однако, требует наложения на реакционную систему внешнего давления (подчас весьма значительного), а нередко – и достаточно высоких температур [3]. Ситуация могла бы существенно упроститься, реализуйся твердофазный синтез в динамических условиях, при которых взаимодействие веществ – участников реакции стало бы более вероятным по сравнению с таковым для традиционного его варианта благодаря перемещению граней микрокристаллов этих веществ друг относительно друга и вследствие этого – более эффективному взаимодействию между ними [4–7]. В данной работе предпринята попытка осуществления подобного варианта твердофазного синтеза на примере получения известного координационного соединения – *бис*(диметилдиоксимато)никеля(II), который является одним из наиболее известных хелатных комплексов [8].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для достижения достаточно высокого выхода конечного продукта в процессе твердофазного синтеза требуется обеспечение максимально возможного сближения поверхностей кристаллов исходных реагентов, что может быть достигнуто локальным повышением давления и сдвигом вдоль плоскостей граней реагирующих веществ. Такое воздействие, в принципе, может быть реализовано двумя путями. Первый из них предполагает наложение на твердофазную реакционную систему так называемого ударно-сдвигового воздействия, которое осуществляется посредством помещения смеси реагирующих веществ в шаровую мельницу барабанного или же вибрационного типа. Второй путь – это наложение на ту

же систему так называемого компрессионно-сдвигового воздействия, для создания которого реакционная масса помещается в пружинный или роликовый дезинтеграторы, в ходе работы которых происходит сжатие и сдвиг рабочих органов указанных устройств друг относительно друга. Хотя теоретически, согласно [4–7], все же можно прогнозировать более высокую эффективность второго из указанных вариантов “динамического” твердофазного процесса по сравнению с первым, для реализации твердофазного синтеза вышеуказанного целевого продукта представляется все же необходимым опробовать и сопоставить возможности обоих этих вариантов, тем более что первый из них имеет преимущество по простоте исполнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента в первом из упомянутых выше вариантов синтеза нами была использована коллоидная шаровая мельница КМ-1 с рабочими поверхностями из агата и коллоидная шаровая мельница GM-9458 с рабочими поверхностями из хрома. Реакционную систему, содержащую какое-либо из соединений никеля(II) (см. табл. 1, 2) и диметилглиоксим в мольном соотношении 1 : 2, вносили в коллоидную мельницу и накладывали статическую нагрузку 10 МПа со сдвигом за счет скольжения шаров по внутренней поверхности на угол 45–90°. В качестве агрегата, обеспечивающего компрессионно-сдвиговое воздействие, использовали пружинную мельницу с плоско-витковой пружиной и стальными рабочими поверхностями. Время контакта реакционной смеси с внутренней поверхностью мельницы (фактически продолжительность реакции комплексообразования) варьировали в пределах 5–20 мин. По завершении процесса извлекали из мельницы образовавшуюся массу и выделяли из нее целевой продукт посредством обработки этой смеси водой с последующим отделением образо-

Таблица 1. Данные химического анализа целевого продукта (%), полученного при твердофазном синтезе между различными соединениями никеля(II) и диметилглиоксимом, протекающего при наложении ударно-сдвигового воздействия (τ – время воздействия)

Соединение	τ , мин	Ni	C	N	H	α , %
$(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$	5	20.7	33.1	19.6	4.7	89.4
	10	20.4	32.9	18.9	4.6	97.8
	20	20.3	33.0	19.2	4.7	99.0
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10	20.5	33.0	19.0	5.0	92.1
	20	20.1	33.2	19.3	4.6	96.9
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	–	–	–	–	–
	20	–	–	–	–	–
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10	–	–	–	–	–
	20	–	–	–	–	–
NiCO_3	10	20.5	32.9	19.6	4.5	21.8
	20	20.3	32.8	19.1	4.9	43.5
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	10	20.7	33.1	18.8	4.7	90.4
	20	20.2	33.1	19.4	4.5	96.9
NiHPO_4	10	20.4	33.6	19.0	5.0	14.8
	20	20.6	33.0	18.8	4.6	35.6

Таблица 2. Данные химического анализа целевого продукта (%), полученного при твердофазном синтезе между различными соединениями никеля(II) и диметилглиоксимом, протекающего при наложении компрессионно-сдвигового воздействия

Соединение	τ , мин	Ni	C	N	H	α , %
$(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$	3	20.5	33.0	19.4	4.8	93.2
	5	20.8	32.9	19.6	4.6	98.3
	10	20.7	33.1	19.0	5.1	99.5
	20	20.6	33.6	19.1	4.4	99.7
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10	20.0	33.4	19.7	4.7	92.1
	20	20.4	33.0	19.1	5.0	99.5
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	20.2	32.9	18.9	4.9	36.4
	20	20.6	33.0	19.1	4.3	57.3
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10	19.8	33.5	19.5	5.1	33.2
	20	20.3	32.7	20.0	4.8	49.6
NiCO_3	10	20.1	33.9	19.0	4.7	67.5
	20	20.2	33.3	19.8	5.2	88.1
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	10	20.3	33.5	19.4	4.9	99.7
	20	20.4	33.3	19.3	4.7	99.9
NiHPO_4	10	19.9	34.0	19.1	5.1	61.4
	20	20.1	33.2	18.9	5.0	82.2

Примечание. Для теоретической брутто-формулы бис(диметилдиоксимато)никеля(II) $\text{NiC}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{H}_{14}$ вычислено, %: Ni – 20.33; C – 33.28; N – 19.39; H – 4.85.

вавшегося при этом осадка фильтрованием на воронке Бюхнера и промывки его спиртом, который далее анализировали стандартными физико-химическими методами. Данные по составу образовавшегося в ходе реакции продукта и его выходу

в зависимости от природы исходного соединения никеля(II) представлены в табл. 1 и 2 соответственно. Используемые для синтеза продажные препараты исходных соединений никеля(II) и диметилглиоксима имели квалификацию “ч. д. а.”.

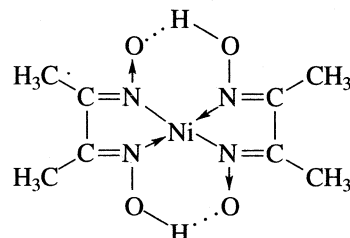
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из приводимых в табл. 1 и 2 данных, твердофазный синтез с наложением на реакцию систему ударно-сдвигового и компрессионно-сдвигового воздействия в отдельных случаях (а именно, при использовании гидрокарбоната никеля(II), ацетата никеля(II) и гидроксида никеля(II)) позволяет получить *бис*(диметилдиоксимато)никель(II) в одну стадию с весьма высоким выходом (α) целевого продукта, причем с увеличением продолжительности такого воздействия выход продукта монотонно возрастает, приближаясь к 100%. В случае использования гидрофосфата или же карбоната никеля(II) целевой продукт образуется лишь после выдерживания реакционной твердофазной системы в течение 2–3 сут после наложения на нее подобного физико-механического воздействия. Если же в качестве исходного соединения взять хлорид или сульфат никеля(II), то целевой продукт не образуется вовсе, причем независимо от того, использовали ли мы безводные соли или кристаллогидраты обоих этих соединений (табл. 1). В случае же наложения на реакционную систему компрессионно-сдвигового воздействия для любого из указанных выше исходных соединений никеля(II) при одинаковой продолжительности процесса комплексообразования выход целевого продукта оказывается более высоким, нежели при наложении ударно-сдвигового воздействия (табл. 2), что явно свидетельствует о его большей эффективности по сравнению с последним.

Отмеченное различие особенно рельефно выглядит в случае использования в качестве исходных соединений кристаллогидратов $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, где при наложении ударно-сдвигового воздействия в процессе твердофазного синтеза целевой продукт не образуется вообще, тогда как при наложении компрессионно-сдвигового — образуется, хотя и с небольшим выходом (табл. 2). Полученные экспериментальные данные, как нетрудно заметить, находятся в полном соответствии с теоретически ожидаемым преимуществом компрессионно-сдвигового воздействия по сравнению с ударно-сдвиговым (см. выше). Можно полагать, что одной из причин подобного преимущества является большее количество вводимой при компрессионно-сдвиговом воздействии в реакционную систему механической энергии (к сожалению, точное определение вводимой в реакционную смесь механической энергии в обоих рассматриваемых здесь вариантах в настоящее время не представляется возможным).

Причины же различного поведения исходных соединений никеля(II) в изучаемой твердо-

фазной реакции пока еще не вполне понятны, но могут быть намечены. Как известно, при комплексообразовании Ni(II) с диметилглиоксимом последний как хелатный лиганд наряду с типичными для него двумя пятичленными никель-азот-углеродными хелатными циклами образует еще и два шестичленных никель-азот-кислород-водородных циклов, в каждом из которых имеется по одной внутримолекулярной водородной связи:



Вследствие сравнительно малой прочности внутримолекулярных водородных связей при твердофазном процессе с наложением на реакционную систему как ударно-сдвигового, так и компрессионно-сдвигового воздействий наряду с комплексообразованием, естественно, теоретически возможен и обратный процесс, сопровождаемый разрушением вышеуказанных шестичленных циклов и приводящий к уменьшению выхода целевого продукта. Для того чтобы процесс формирования таких циклов при твердофазном взаимодействии солей никеля(II) с диметил-глиоксимом стал бы практически необратимым, необходимо появление в реакционном объеме достаточно больших количеств депротонированной формы лиганда, а такое возможно лишь в тех случаях, когда в исходном соединении никеля(II) имеются протоноакцепторные фрагменты. Тогда вырисовывается достаточно четкая корреляция между эффективностью рассматриваемой твердофазной реакцией комплексообразования и способностью входящего в состав исходного соединения Ni(II) аниона кислоты к присоединению ионов H_3O^+ . В случае основного карбоната и гидроксида никеля(II) им является OH-группа, обладающая наибольшей протоноакцепторной способностью по сравнению с таковой для остальных анионов, входящих в состав изучаемых здесь исходных соединений никеля(II), и потому эффективность твердофазной реакции оказывается наибольшей. В случае ацетата никеля(II) она уже несколько ниже (потому что уксусная кислота более сильно выраженный донор ионов H_3O^+ по сравнению с водой), еще ниже — в случае нейтрального карбоната и гидрофосфата и практически отсутствует в случае хлорида и сульфата никеля(II), поскольку

входящие в их состав анионы являются анионами сильных кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бриджмен П.В. Новейшие работы в области высоких давлений. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 299 с.
2. Еникополов Н.С., Маневич Л.И., Смирнов В.В. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 10. С. 339.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. М.: Химия, 1967. С. 14.
4. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.
5. Heinike G. Tribochemistry. Berlin: Academy-Verlag, 1987.
6. Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031–1043.
7. Жорин В.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
8. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. 455 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 665.7.032.53

УПРОЧНЕНИЕ ТОРФОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ГЕНЕРИРОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

© 1999 г. Л. В. Касицкая*, Ю. С. Саркисов*, Н. П. Горленко*, Л. В. Цыро**

*Томский государственный архитектурно-строительный университет

**Томский государственный университет

Поступила в редакцию 21.04.98 г.

Показана принципиальная возможность упрочнения торфосодержащих композиций путем деструкции химических связей первоначальной структуры торфа с последующим формированием новой пространственной организации структуры твердения. Обосновано, что при этом эффективным механизмом и катализатором перестройки связей является направленное генерирование свободных радикалов за счет инициирования окислительно-восстановительных процессов в системе.

Известно [1], что органическая часть торфа в значительной степени представлена природными полимерными образованиями. К ним относятся гуминовые вещества, высокомолекулярные спирты и кислоты битумов, целлюлоза, лигнин, полисахариды, гемицеллюлозы и другие. Около 50 мас. % всей органической части торфа составляют низкомолекулярные и высокомолекулярные соединения гуминовых веществ и углеводов, содержащих целый ряд активных функциональных групп [2].

Ранее нами было показано, что механизм упрочнения природной структуры торфа может быть реализован путем структурирования химических связей через образование нелинейных и пространственно-организованных полимеров [3, 4]. Согласно [5], при высокоскоростном нагреве (700 К/с) исходного торфа до 220–280°C наблюдается резкое увеличение концентрации свободных радикалов с различной степенью их стабилизации. Генерирование последних возможно также инициированием окислительно-восстановительных процессов химическими добавками [6].

Авторы данной работы рассматривают эти явления как возможный путь упрочнения торфосодержащих композиций. Так как торфяная вода содержит ионы переходных металлов, можно предположить, что возникновение в торфосодержащих системах свободных радикалов может реализовываться путем протекания окислительно-восстановительных процессов, основанных на переходах $Me^{n+} \longleftrightarrow Me^{(n-1)+}$, в частности $Fe^{3+} \longleftrightarrow Fe^{2+}$.

Упрочнение торфосодержащих композиций методом генерирования свободных радикалов, инициируемых реакциями торфа с персульфатом калия, пероксидом водорода и гидросульфатом натрия, и является предметом исследования настоящей работы.

Спектры ЭПР исходного торфа и композиций на его основе записывались на спектрометре "SE/X-2544" (Польша), в резонаторе которого встроены рубиновые стержни, выполняющие роль внутреннего эталона. Испытанию на прочность при сжатии по стандартной методике подвергались образцы, спрессованные после перемешивания с остальными компонентами реакционной смеси, при нагрузке 30 МПа. В качестве исходного сырья использовали торф Орловского месторождения Томской области с влажностью 18 мас. % и степенью разложения 15–30%.

Электропроводность исследуемых суспензий торфяная масса–вода, взятых в соотношении 1 : 50 по массе, измеряли кондуктометром типа ОК-102/1, предназначенным для определения электропроводности жидкостей.

В работе [7] парамагнетизм торфа связывают с внутри- и межмолекулярными взаимодействиями в полимерах с развитой системой сопряженных связей, а не с образованием обычных свободных радикалов. Однако авторы [7] не исключают возможности образования свободных радикалов вследствие высокой биохимической и ферментативной активности торфа в сочетании с гидролитическими и окислительно-восстановительными реакциями.

При сравнении ЭПР-спектров (рис. 1, 2) исследуемого торфа и смеси состава: торф (75 мас. %), персульфат калия (15 мас. %), вода (10 мас. %) нами зарегистрировано существенное изменение концентрации парамагнитных центров (пмц); так, наблюдается уменьшение первого интенсивного сигнала в 6 раз (с 8.25×10^{17} до 1.40×10^{17} пмц/см³), принадлежащего железу(III), и увеличение второго сигнала с 1.83×10^{17} до 6.72×10^{17} пмц/см³, принадлежащего углерод-углеродным радикалам [8, 9]. Как видно из рис. 3, зависимость концентрации парамагнитных центров от количества введенной до-

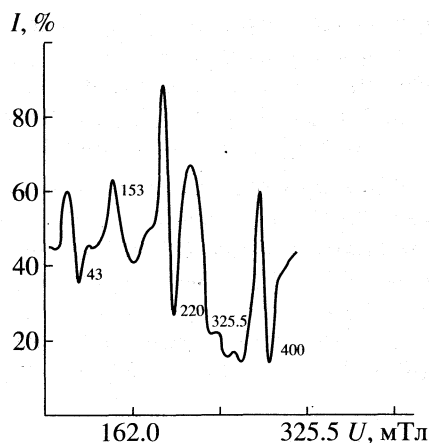


Рис. 1. ЭПР-спектр исходного торфа (I – интенсивность, U – напряженность).

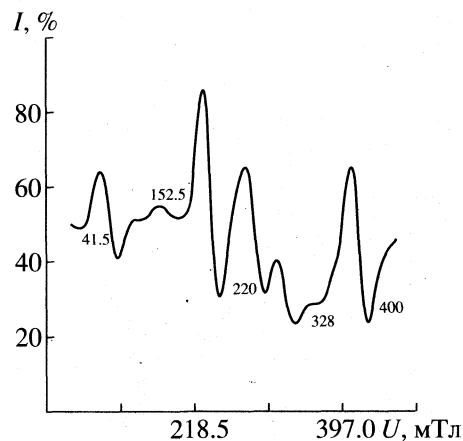


Рис. 2. ЭПР-спектр смеси торфа с персульфатом калия и водой.

бавки проходит через максимум и согласуется с электропроводностью суспензий (рис. 4). Образование радикалов приводит к резкому увеличению электропроводности до 10^4 См/м, что свидетельствует об электронном механизме проводимости.

Изучение кинетики структурообразования прессованных образцов указанного состава показывает, что к 7-м суткам в основном завершается процесс формирования структуры твердения, прочность которой составляет 45 МПа. Прочность же композиций состава: торф (90 мас. %), вода (10 мас. %) в этом же возрасте равна всего 6 МПа.

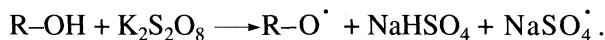
Распад персульфата калия под влиянием ионов Fe^{3+} протекает следующим образом [6]:



Более энергично идет процесс с ионами Fe^{2+} :



Возможно также образование радикалов в результате взаимодействия персульфата калия с каким-либо восстанавливающим фрагментом органической части торфа:



Возникновение углерод-углеродных радикалов, вероятно, связано с деструкцией макромолекул органической части торфа в местах с наименее прочными связями, которые, замыкаясь друг на друге и через катион Fe^{3+} , образуют новые более прочные связи. Как следствие наблюдается рост прочности.

Напротив, в системе: торф (75 мас. %), перекись водорода (4 мас. %), гидросульфит натрия (11 мас. %), вода (10 мас. %) уменьшение сигнала ионов железа(III) сопровождается уменьшением углерод-углеродных радикалов до концентрации

1.61×10^{17} пмц/см³ (рис. 5). Прочность композиций данного состава равна 20 МПа. Это свидетельствует о том, что генерируемые данной окислительно-восстановительной системой радикалы

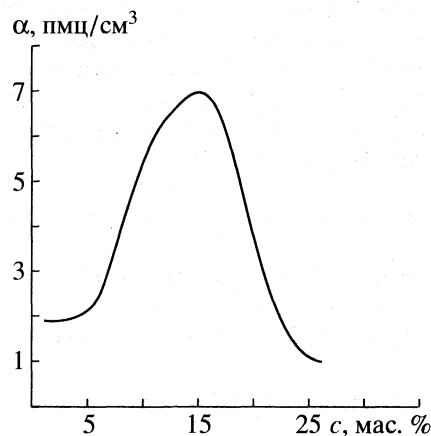


Рис. 3. Влияние концентрации (c) иницирующей добавки (персульфата калия) на выход углерод-углеродных радикалов (α).

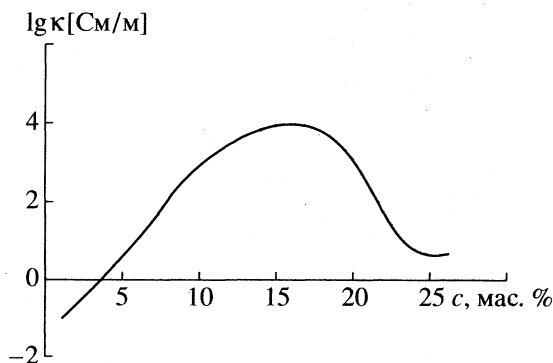


Рис. 4. Зависимость электропроводности суспензии (κ) от концентрации (c) иницирующей добавки (персульфата калия).

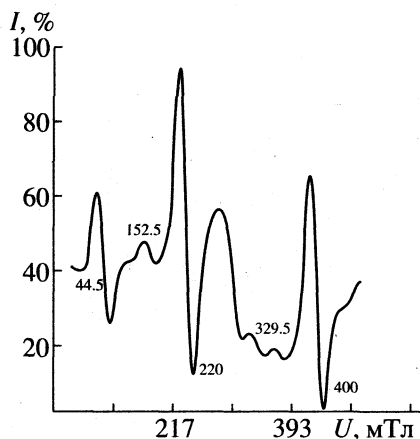
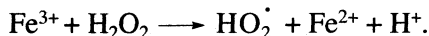
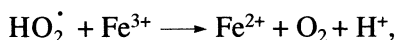
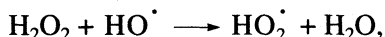
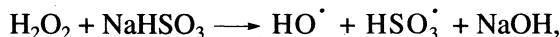


Рис. 5. ЭПР-спектр смеси торфа с гидросульфитом натрия, пероксидом водорода и водой.

не обладают достаточной активностью для деструкции макромолекул торфа и не способствуют формированию структур твердения высокой прочности.

В данной системе возможно протекание самых разнообразных процессов: каталитическое разложение пероксида водорода, взаимодействие его с гидросульфитом натрия или с одним из восстанавливающих фрагментов органической части торфа и другие. Однако преимущество будет за следующими процессами [6]:



Проведенные нами дополнительные исследования показали, что значительное повышение кон-

центрации активных частиц и носителей зарядов, достигаемое при термо- и γ -обработке торфа, не всегда приводит к увеличению прочности. В большинстве случаев зависимости "прочность—концентрация" носят экстремальный характер.

Таким образом, направленное химическое генерирование свободных радикалов можно рассматривать как эффективный механизм упрочнения торфосодержащих композиций путем деструкции химических связей первоначальной структуры торфа с последующим формированием новой пространственной организации структуры твердения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базин Е.Т., Копенкин В.Д., Косов В.И. и др. Технический анализ торфа / Под общ. ред. Е.Т. Базина. М.: Недра, 1992. С. 430.
2. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д. и др. Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989. С. 288.
3. Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Касицкая Л.В. // Строительство. 1994. № 4. С. 63.
4. Касицкая Л.В., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С. и др. // Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. № 1. С. 102.
5. Смольянинов С.И., Маслов С.Г. Термобрикетиrowание торфа. Томск: Изд-во ТГУ, 1975. С. 108.
6. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982. С. 252.
7. Попов М.В., Базин Е.Т. Физико-химические методы исследования торфа. Калинин: Изд-во КГУ, 1978. С. 71.
8. Вертиц Дж., Болтон Дж. Теория и практическое приложение метода ЭПР: Пер. с англ. / Под ред. А.Л. Блюменфельда. М.: Мир, 1975. 548 с.
9. Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов: Пер. с англ. / Под ред. С.А. Альтшулера, Г.В. Скроцкого. М.: Мир, 1973. Т. 2. С. 349.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ ОЛОВОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА

© 1999 г. С. И. Галанов, А. И. Галанов, Л. Н. Курина, Н. А. Осипова, А. А. Давыдов

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 24.03.98 г.

В процессе окислительной димеризации метана в C_2 -углеводороды изучены катализаторы на основе SnO_2 , модифицированные оксидами Li, Na, K, Ca, Ba, Sr. Установлено, что наиболее активны и селективны образцы, содержащие добавки Li и Ca. Методами термо-программируемой десорбции, неводного титрования, ИК-спектроскопии изучены кислотно-основные свойства поверхности катализаторов. Показано, что наиболее эффективный Li-содержащий катализатор характеризуется широким набором основных центров различной силы и природы, большей основностью поверхностного кислорода в сравнении со SnO_2 и другими промотированными образцами.

Окислительная димеризация метана является одним из наиболее перспективных способов переработки природного газа в этилен. С этим связан значительный интерес, проявляющийся в этом новому типу гетерогенно-каталитических процессов [1–3]. Показано, что наиболее активны и селективны в процессе окислительной димеризации метана оксиды непереходных и редкоземельных металлов. Эффективные катализаторы процесса, как правило, обладают основными свойствами.

В данной работе представлены результаты изучения модифицированных оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов оловосодержащих катализаторов с целью установления взаимосвязи между кислотно-основными свойствами поверхности и их каталитическими характеристиками в окислительной димеризации метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы катализаторов готовили пропиткой $Sn(OH)_2$ солями щелочных и щелочно-земельных металлов (10 мас. % Me–O) с дальнейшим просушиванием и прокаливанием (10 ч при 1073 K); $Sn(OH)_2$ получали осаждением из 0.1 M $SnCl_2$ 24%-ным раствором NH_3 при pH = 12.

Каталитические свойства образцов изучали в проточном реакторе, объем катализатора составлял 0.5 см³. Условия эксперимента: диапазон температур 923–1093 K, $\tau = 0.1$ –1 с, состав реакционной смеси $CH_4 : O_2 : N_2 = 3.5 : 1 : 3.5$, анализ продуктов проводили хроматографически.

Фазовый состав образцов изучали рентгенографическим методом на приборе “Дрон-3М” с CuK_α -излучением. Кислотно-основные свойства поверхности катализаторов определяли методом

температурно-программируемой десорбции (ТПД) с использованием в качестве молекул-зондов CO_2 и NH_3 . Термодесорбцию проводили в интервале температур 323–1073 K, с линейным подъемом температуры 12.3 K/мин. Концентрацию основных центров определяли по адсорбции бензойной кислоты в среде бензола с последующим титрованием неадсорбированной кислоты КОН.

Для оценки протонноакцепторных свойств поверхности образцов изучали адсорбцию CO_2 методом спектроскопии в диффузно-рассеянном свете в ИК-области по методике, описанной в [4]. Выбор метода спектроскопии диффузного отражения света связан с его более высокой чувствительностью по сравнению с методом пропускания [5], возможностью работать с порошкообразными образцами с малой удельной поверхностью. Выбор CO_2 в качестве молекулы-зонда сделан на основании того, что детальный анализ ИК-спектров адсорбированного CO_2 на ряде оксидов [6] с привлечением других методов тестирования поверхности позволяет надежно идентифицировать основные центры и провести их дифференциацию по силе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены результаты изучения каталитических свойств SnO_2 и модифицированных образцов. Непромоторированный оксид олова ведет процесс неселективно. Добавление 10 мас. % K_2O увеличивает селективность по C_2 -углеводородам, но при малой конверсии метана выход целевых продуктов низок. Наибольшую активность и селективность по C_2 -углеводородам показывали образцы, содержащие добавки оксидов лития и кальция. При этом соотношение C_2H_4/C_2H_6 ,

Таблица 1. Каталитические и основные свойства $\text{SnO}_2 + \text{Me-O}$ (10 мас. %) катализаторов (условия катализа: $T = 1033 \text{ K}$, $\tau = 0.5 \text{ с}$, $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 3.5 : 1$)

Добавка	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$K_{\text{CH}_4}, \%$	$S, \%$		$\alpha, \%$		$c_{\text{оц}}, \text{ моль}/\text{м}^2$
			C_2H_6	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4	
–	31.0	18.1	10.0	0.1	1.8	0.1	$(9.3 \pm 0.9) \times 10^{-8}$
K_2O	9.6	8.9	65.1	7.9	5.9	0.7	$(9.1 \pm 0.9) \times 10^{-8}$
Na_2O	4.7	18.4	23.7	15.0	4.3	2.2	$(6.8 \pm 0.7) \times 10^{-7}$
Li_2O	3.5	24.7	7.9	53.4	2.1	14.3	$(10.5 \pm 1.0) \times 10^{-7}$
CaO	5.0	16.1	18.0	52.2	2.9	8.4	$(6.2 \pm 0.6) \times 10^{-7}$
SrO	11.4	4.8	24.5	2.5	1.1	0.1	–
BaO	12.4	10.2	23.1	6.7	2.4	0.7	–

Обозначения: $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность катализатора, K_{CH_4} – конверсия метана, S – селективность, α – выход целевых продуктов, $c_{\text{оц}}$ – концентрация основных центров.

Таблица 2. Каталитические и основные свойства катализаторов $\text{LiO}_2/\text{SnO}_2$ с различным содержанием Li_2O (условия катализа: $T = 1073 \text{ K}$, $\tau = 1 \text{ с}$, $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 3.5 : 1$)

$\text{Li}_2\text{O}, \text{ мас. } \%$	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$K_{\text{CH}_4}, \%$	$S(\text{C}_2)$	$\alpha(\text{C}_2)$	$c_{\text{оц}}, \text{ моль}/\text{м}^2$
5	7.9	48.0	56.2	26.9	$(11.5 \pm 1.1) \times 10^{-7}$
10	3.5	40.1	58.4	23.4	$(10.5 \pm 1.0) \times 10^{-7}$
15	0.8	28.2	56.0	15.8	$(12.0 \pm 1.5) \times 10^{-7}$

составляет 5.7 на Li-содержащем и 2.9 на Ca-содержащем образцах. На других катализаторах преобладающим продуктом является этан.

Введение в SnO_2 модифицирующих добавок изменяет концентрацию основных центров на поверхности образцов. Сопоставление каталитических характеристик и основных свойств образцов указывает на их взаимосвязь: катализатор с наилучшими показателями по выходу C_2 -углеводородов (Li-содержащий) имеет наибольшую концентрацию основных центров (табл. 1). Варьирование количества вводимого лития не увеличивает концентрацию основных центров (табл. 2), но приводит к уменьшению удельной поверхности катализатора за счет образования орто- и метастабилизированного лития, что показано с помощью рентгенофазового анализа. Из табл. 2 следует, что высокий выход C_2 -углеводородов (α) при примерно равной селективности (S) по C_2 зависит от конверсии метана, которая связана с изменением удельной поверхности катализаторов.

Согласно данным ТПД и ИКС диффузного отражения, в циклах адсорбция–десорбция при повышении температуры адсорбции CO_2 на поверхности непротитированного оксида олова можно наблюдать поверхностные монодентатные ($\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-) = 1500 \text{ см}^{-1}$), бидентатные ($\nu(\text{C}=\text{O}) = 1610 \text{ см}^{-1}$), бикарбонатные ($\nu(\text{C}=\text{O}) = 1720 \text{ см}^{-1}$) комплексы, что позволяет выделить, как минимум, три типа основных центров [7], т.е. дифференцировать различное состояние кислорода на

поверхности. При введении в SnO_2 добавок на поверхности образцов появляется несколько типов основных центров. Характерно, что наибольший набор основных центров наблюдается на поверхности Li-содержащего образца (табл. 3).

Основные центры поверхности играют важную роль в активации метана, особенно в реакции окислительного сочетания [1, 8–10]. В качестве основных центров могут выступать поверхностные ионы O^{2-} с различной координацией, изолированные поверхностные гидроксильные группы [7]. Обнаруженные методом ИКС при адсорбции CO_2 бикарбонатные соединения образуются с участием поверхностных гидроксильных групп, а карбонатные структуры – с участием кислорода поверхности различной координации.

При адсорбции CO_2 в ИК- и ТПД-спектрах образцов, промотированных добавками оксидов, наблюдаются существенные отличия (табл. 3). Различия в спектральных проявлениях монодентатных и бидентатных карбонатов на поверхности изученных катализаторов ($1480\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ и $1600\text{--}1615 \text{ см}^{-1}$) свидетельствуют о большей основности кислорода, образующего монодентатные структуры. Это связано с различиями в состоянии кислорода, с участием которого происходит образование адсорбционных комплексов.

На поверхности Li-содержащего катализатора образуются карбонатные соединения пяти типов, что позволяет выделить пять типов основных центров: поверхностные гидроксильные группы, адсорбция CO_2 на которых приводит к образова-

Таблица 3. Характеристика карбонатных комплексов, образующихся при адсорбции CO₂

Катализатор	Состав	$\nu(\text{ИКС})$	Тип карбоната	T_{max} , К	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
SnO ₂	SnO ₂	1500, $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$ - 1610, $\nu(\text{C=O})$ - 1720, $\nu(\text{C=O})$ -	монодентатный бидентатный бикарбонатный	568–578 393–403	88 ± 3 44 ± 3
SnO ₂ + K ₂ O	SnO ₂ , K ₂ SnO ₃	1500, $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$ - 1610, $\nu(\text{C=O})$ -	монодентатный бидентатный	573–580 485–490	156 ± 9 110 ± 4
SnO ₂ + CaO	SnO ₂ , CaSnO ₃	1480, $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$ - 1615, $\nu(\text{C=O})$ -	монодентатный бидентатный	550–555 480–485	93 ± 4 147 ± 5
SnO ₂ + Li ₂ O	SnO ₂ , Li ₂ SnO ₃ , Li ₄ SnO ₄	1450, $\nu_{\text{ас}}(\text{CO}_3^{2-})$ - 1500, $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$ - 1600, $\nu(\text{C=O})$ - 1645, $\nu(\text{C=O})$ - 1690, $\nu(\text{C=O})$ -	симметричный карбонат монодентатный бидентатный бидентатный бикарбонатный	415–420 565–573 480–485 640–645 373–378	68 ± 3 94 ± 5 73 ± 5 120 ± 5 59 ± 3

Обозначения: $\nu(\text{ИКС})$ – значения частот в ИК-спектре, T_{max} – температура максимума в ТПД-спектре, $E_{\text{акт}}$ – энергия активации десорбции.

нию бикарбонатов, а также основной кислород поверхности в различных состояниях, с участием которого происходит образование карбонатов четырех типов. Понижение частотных колебаний $\nu(\text{C=O})$ в бидентатном карбонате на поверхности литиевого катализатора (1600 см⁻¹) по сравнению с соответствующей полосой поглощения в этой структуре на поверхности катализаторов SnO₂, SnO₂ + K₂O, SnO₂ + CaO может свидетельствовать о понижении ковалентности связи Me–O, т.е. об увеличении основности кислорода Li-содержащего катализатора.

Действительно, с уменьшением величины расщепления в валентных колебаниях $>\text{C–O–}$ и $>\text{C=O}$ связано увеличение основности кислородных центров, ответственных за образование этих поверхностных структур [7]. Поскольку основность кислородных поверхностных ионов, образующих монодентатные карбонаты выше, чем основность центров адсорбции CO₂ в бидентатной форме, можно полагать, что при введении Li₂O в образец SnO₂ происходит увеличение нуклеофильности в части наиболее сильных основных мест и одновременно увеличение степени димеризации метана.

Таким образом, наиболее эффективный катализатор окислительной димеризации метана (Li-содержащий) отличается широким спектром основных центров, различающихся как по типам, так и по силе. Причем, для этого катализатора велика относительная доля сильных основных центров, а также их концентрация в сравнении с другими образцами. В сравнении с другими катализаторами окислительной димеризации метана, допированными щелочными металлами Li/MgO ($\alpha = 19.4$) [11], Li/Sm₂O₃ ($\alpha = 21.0$) [3], Na–Mn–O/SiO₂ ($\alpha = 26.0$) [12] синтезированные образцы показывают более высокий выход (α) целевых продуктов (табл. 2).

Изложенные в данной работе экспериментальные результаты, а также результаты работ [13, 14] указывают на наличие определенной корреляции между каталитическими характеристиками окисдных оловосодержащих катализаторов в окислительной димеризации метана и их кислотно-основными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамедов Э.А., Соколовский В.Д. Окислительная дегидродимеризация углеводородов. Новосибирск: Наука, 1992. С. 184.
2. Крылов О.В. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 1. С. 18.
3. Otsuka K., Liu Q., Hatano M., Morikawa A. // Chem. Lett. 1986. P. 467.
4. Давыдов А.А., Шепотько М.Л., Буднева А.А. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 2. С. 299.
5. Боровков В.Ю., Казанский В.Б. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 54. № 2. С. 333.
6. Smayt R.S.C., Slager T.L., Little L.N., Greenler R.G. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 8. P. 125.
7. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности оксидов. Новосибирск: Наука, 1984. С. 184.
8. Sokolovskii V.D. // React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 32. P. 121.
9. Korf S.G., Boos G.A., de-Bruji N.A. et al. // Chem. Soc. Commun. 1987. № 8. P. 1433.
10. Buyevskaya O.V., Suleimanov A.I., Aliev S.M., Sokolovskii V.D. // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 33. № 2. P. 223.
11. Lunsford J.H. // Catal. Today. 1990. V. 6. № 3. P. 235.
12. Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Ходаков Ю.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 9. С. 2124.
13. Kurina L.N., Galanov S.I., Meltser L.Z. // Catal. Today. 1992. V. 13. № 4. P. 537.
14. Galanov S.I., Kurina L.N., Galanov A.I. // Ibid. 1995. V. 24. № 3. P. 293.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.572.128

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОСНОВАНИЯ НА КИНЕТИКУ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ПРОТОНОВ NH-ГРУПП ТЕТРАБРОМТЕТРААЗАПОРФИНА В БЕНЗОЛЕ

© 1999 г. О. А. Петров, Б. Д. Березин

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 09.04.98 г.

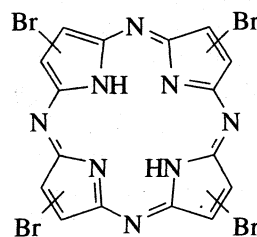
Изучена кинетика межмолекулярного переноса пространственно экранированных протонов NH-групп тетрабромтетраазапорфина к азотсодержащим основаниям в бензоле. Установлено, что чрезвычайно низкие скорости процесса обусловлены неблагоприятными стерическими условиями протекания реакции. Показано влияние электронного и геометрического строения основания на скорость и механизм кислотно-основного взаимодействия с тетрабромтетраазапорфином в бензоле. Предположено строение кислотно-основных комплексов и обнаружена их нестабильность во времени. Установлено, что полярность среды мало влияет на кинетические параметры процесса при переходе от бензольного раствора к хлорбензольному.

Согласно современным представлениям [1], межмолекулярный перенос протона является сложным и многостадийным процессом, зависящим от ряда факторов. В большинстве исследований, посвященных этому вопросу рассмотрены “относительно простые” жидкофазные системы [1, 2]. В этих системах в качестве доноров протона чаще всего выступают производные карбоновых кислот и фенолов, молекулы которых имеют “открытые”, пространственно не экранированные реакционные центры. За очень малым исключением протолитические взаимодействия с участием таких кислот предельно быстры [3]. Их скорости приближаются к скоростям реакций, контролируемых диффузией.

В тетрапиррольных протолитах типа тетраазапорфиринов кислотные NH-центры стерически экранированы циклической атомно-электронной π -системой (макроциклический эффект [4]), и их перенос к основанию существенно затруднен. Так, впервые чрезвычайно низкие значения констант скорости ($k_v = 10^{-4}$ – 10^{-5} л с⁻¹ моль⁻¹) были получены при изучении реакции межмолекулярного переноса протонов NH-групп тетрагалогентетраазапорфиринов к пиридину [5], диэтиламину [6] и морфолину [7] в среде инертного хлорбензола. Значительная роль пространственного фактора ранее была отмечена при изучении кинетики и термодинамики переноса протона в газовой фазе [8].

Известно [1], что скорость кислотно-основного взаимодействия во многом зависит от особенностей электронного и геометрического строения основания. С целью установления влияния природы протонакцептора на кинетику и механизм межмолекулярного переноса протонов с

участием тетраазапорфиринов и в продолжение ранее начатых работ [5–7] нами впервые изучено кислотно-основное взаимодействие тетрабромтетраазапорфина (H_2TaBr_4)



с пиридином (C_5H_5N), α -пиколином (C_6H_7N), пиперидином ($C_5H_{10}NH$), морфолином (C_4H_8ONH), бензиламином ($(PhCH_2NH_2)$), n -бутиламином ($BuNH_2$), диэтиламином (Et_2NH) и триэтиламином (Et_3N) в среде бензола.

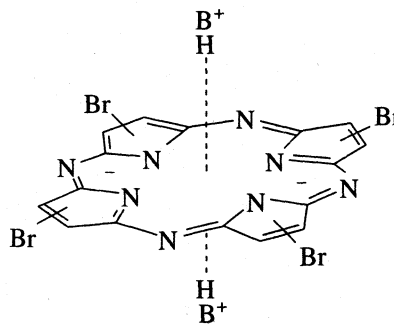
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрабромтетраазапорфин получали по методу [9]. Бензол и органические основания подвергали двукратной очистке согласно [10, 11]. Кинетические измерения проводили на спектрофотометре Specord-M40, снабженном термостатируемой кюветой. Скорость кислотно-основного взаимодействия определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длинах волн $\lambda_I = 643$ нм и $\lambda_{II} = 577$ нм, соответствующих максимумам полос поглощения H_2TaBr_4 . Расчет кинетических параметров реакции и приготовление растворов проводили по ранее описанным нами методикам [5, 6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предварительных опытах было установлено, что кинетика взаимодействия H_2TarBr_4 с азотсодержащими основаниями (В) в бензоле может быть изучена при температурах 288–343 К в интервалах концентраций (моль/л): $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] = 3.7\text{--}11$, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}] = 5\text{--}9$, $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}] = 0.002\text{--}0.03$, $[\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH}] = 0.008\text{--}0.3$, $[\text{PhCH}_2\text{NH}_2] = 0.1\text{--}0.5$, $[\text{BuNH}_2] = 0.05\text{--}0.3$, $[\text{Et}_2\text{NH}] = 0.05\text{--}0.4$, $[\text{Et}_3\text{N}] = 3\text{--}6$. При $[\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH}] > 0.3$ моль/л, $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}] > 0.03$ моль/л, $[\text{PhCH}_2\text{NH}_2] > 0.5$ моль/л, $[\text{BuNH}_2] > 0.3$ моль/л, $[\text{Et}_2\text{NH}] > 0.4$ моль/л в бензоле реакция проходит практически мгновенно со скоростями, не позволяющими измерить их обычными кинетическими методами. Цвет раствора при этом изменяется от синего до изумрудно-зеленого. В электронном спектре поглощения (ЭСП) H_2TarBr_4 ($\lambda_1 = 643$ нм, $\lambda_{II} = 577$ нм; $\lambda_{\text{Соре}} = 351$ нм) под действием В с течением времени наблюдается рост интенсивности полосы поглощения при $\lambda = 613$ нм и уменьшение интенсивности полос поглощения с λ_1 и λ_{II} (рис. 1). Картина спектральных изменений в ходе реакции не зависит от природы В и идентична изменениям ЭСП H_2TarBr_4 , происходящим под действием пиридина [5], диэтиламина [6] и морфолина [7] в хлорбензоле. Это указывает на то, что H_2TarBr_4 в системе бензол–азотсодержащее основание также выступает в качестве двухосновной NH-кислоты. Кислотно-основные комплексы (комплексы с переносом протона) $[\text{H}_2\text{TarBr}_4 \cdot 2\text{B}]$, образующиеся в ходе реакции неустойчивы и относительно быстро разрушаются с течением времени. Наблюдается изменение изумрудно-зеленой окраски раствора в слабофиолетовую с последующим обесцвечиванием в течение $\sim 100\text{--}170$ ч. Спектрально регистрируется уменьшение интенсивности полосы поглощения при $\lambda = 613$ нм (рис. 1) и полосы Соре, характеризующей наличие пиррольных фрагментов в макроцикле H_2TarBr_4 . Аналогичный факт был отмечен нами при изучении кислотно-основных взаимодействий H_2TarBr_4 с пиридином [5], диэтиламином [6], морфолином [7], пиперидином и бензиламином [12] в хлорбензоле. Анализ литературных данных, цитированных в [7, 12], позволяет предполагать, что кислотно-основные комплексы $[\text{H}_2\text{TarBr}_4 \cdot 2\text{B}]$, образующиеся в результате межмолекулярного переноса внутрициклических протонов NH-групп H_2TarBr_4 к В имеют ионное строение. Их следует рассматривать как своеобразные ион-ионные ассоциаты, в которых молекулы основания, связанные с протоном (H^+), располагаются аксиально на оси симметрии четвертого порядка, проходящей через

центр симметрии $[\text{TarBr}_4]^{2-}$ [13].



$[\text{H}_2\text{TarBr}_4 \cdot 2\text{B}]$

Анализ кинетических данных показывает, что взаимодействие H_2TarBr_4 с азотсодержащими основаниями в бензоле описывается уравнением первого порядка по NH-кислоте (линейный характер зависимостей $\ln(c^0/c) = f(\tau)$ (рис. 2)). Порядок реакции по основанию (n) был найден графически как тангенс угла наклона в координатах $\lg k_{\text{эф}} = f(\lg c_{\text{B}})$ (рис. 3). Для пиридина α -пиколина, морфолина и пиперидина значение n близко к 1, а для бензиламина, n -бутиламина, диэтиламина – к 2, в случае триэтиламина $n = 1.5$.

Таким образом, уравнение скорости реакции имеет вид

$$v_1 = k_1[\text{H}_2\text{TarBr}_4]c_{\text{B}}^n \quad (1)$$

Данный факт подтверждает сложный характер активации реагирующей системы в ходе кислотно-

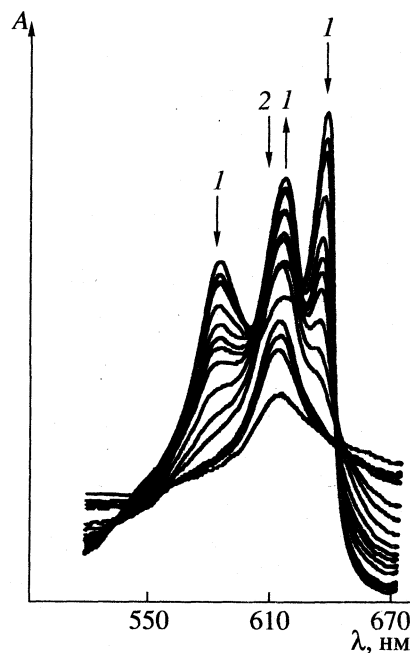


Рис. 1. Характер спектральных изменений в процессе образования (1) и деструкции (2) кислотно-основного комплекса H_2TarBr_4 с пиридином с течением времени при 298 К.

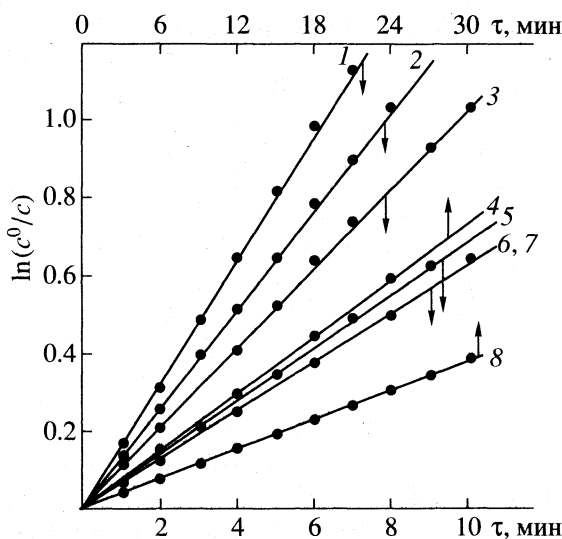
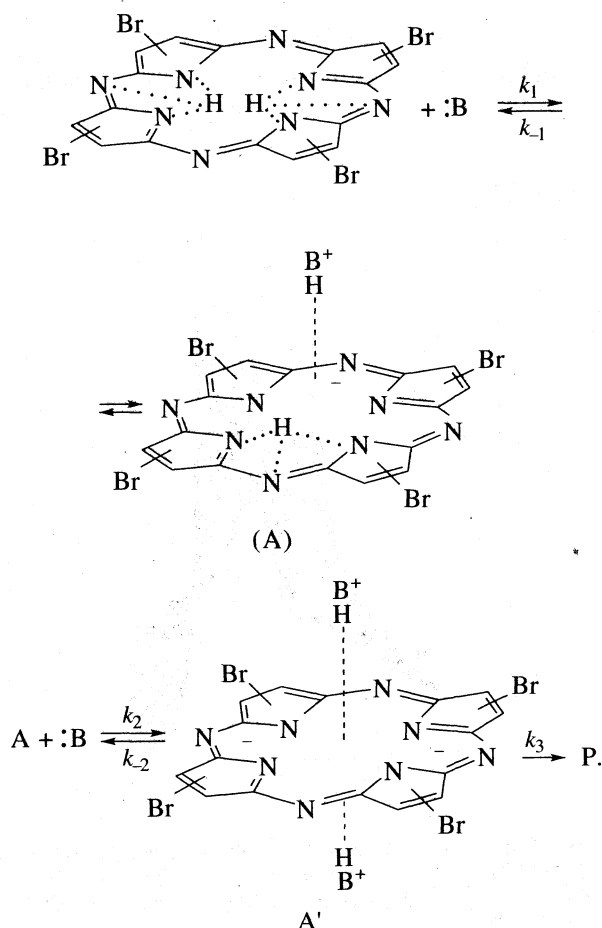


Рис. 2. Зависимости $\ln(c^0/c)$ от времени реакции H_2TarBr_4 с пиперидином (1), *n*-бутиламином (2), морфолином (3), бензиламином (4), пиридином (5), диэтиламином (6), триэтиламином (7), α -пиколином (8) в бензоле при $T = 308$ (1, 6), 318 (2–5, 7), 323 К (8).

основного взаимодействия, возможный механизм которого может быть представлен следующей схемой:



Здесь P – продукты деструкции, A' – неустойчивый комплекс. На первой стадии в ходе сближения реагентов молекула B вступает во взаимодействие с одним из двух внутрициклических делокализованных протонов H_2TarBr_4 [14] и осуществляет его вывод из плоскости тетрапиррольного макроцикла. Процесс сопровождается увеличением отрицательного заряда на реакционном центре, который распределяется по всей сопряженной системе H_2TarBr_4 [15]. Образующийся несимметричный кислотно-основный комплекс A спектрально не проявляется. На второй стадии вторая молекула азотсодержащего основания уводит оставшийся протон с образованием кислотно-основного комплекса $[\text{H}_2\text{TarBr}_4 \cdot 2B]$. При этом симметрия π -электронной сопряженной системы макроцикла повышается до D_{4h} [13] (рис. 1). Двустадийный процесс переноса протонов NH -групп H_2TarBr_4 реализуется, по-видимому, в случае близкого к первому порядку реакции по B . Наряду с двустадийным процессом может осуществляться самосогласованный (синхронный) механизм переноса протонов H_2TarBr_4 . Об этом свидетельствуют значения $n \approx 2$. В случае триэтиламина, где $n = 1.5$, по-видимому, может реализоваться как двустадийный, так и синхронный механизм.

Анализ экспериментальных данных (табл. 1, рис. 4) показывает, что с увеличением pK_a азотсодержащих оснований [16] скорость межмолекулярного переноса протонов NH -групп H_2TarBr_4 возрастает, а энергия активации процесса существенно уменьшается. Среди всех изученных оснований наименьшую реакционную способность проявляют пиридин, α -пиколин и триэтиламин (табл. 1). Причем, два последних полностью выпадают из корреляционной зависимости $\lg k_v^{298} = f(pK_a)$ (рис. 4). Интересным оказался тот факт, что в ряду: пиридин $\rightarrow$ α -пиколин $\rightarrow$ триэтиламин увеличение pK_a на ~ 5 порядков не приводит к росту значений истинных констант скорости (табл. 1). Пониженная протолитическая активность этих оснований в кислотно-основном взаимодействии с H_2TarBr_4 может быть обусловлена эффектом сильного стерического экранирования неподеленной электронной пары атома азота объемными алкильными заместителями ($-\text{CH}_3$; $-\text{C}_2\text{H}_5$) и/или сопряженной системой π -электронов. Аналогичный факт ранее был отмечен при исследовании стерических факторов в реакции кислот и оснований Льюиса [17].

Бензиламин и морфолин, обладающие практически одинаковой реакционной способностью (табл. 1), ускоряют процесс вывода внутрициклических протонов H_2TarBr_4 по сравнению с пиридином и триэтиламином в ~ 340 раз, а с α -пиколином в ~ 5200 раз. Данный факт связан, по-видимо-

Таблица 1. Кинетические параметры ($k_{эф}$, c^{-1} ; k_v , $c^{-1}л^n$ моль $^{-n}$) реакции взаимодействия H_2TarBr_4 с азотсодержащими органическими основаниями в бензоле, $[H_2TarBr_4]_0 = 0.5 \times 10^{-5}$ моль/л

Основание (В)	pK_a	C_B° , моль/л	T , К	$k_{эф} \times 10^4$	$k_v \times 10^2$	E_a , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
Пиридин	5.23	8.71	298	2.00 ± 0.10	0.23 ± 0.01	69 ± 6	92 ± 18
			308	4.90 ± 0.18	0.56 ± 0.02		
			318	11.54 ± 0.45	1.32 ± 0.05		
α -Пиколин	5.97	8.15	298	0.15	0.015	87 ± 6	54 ± 18
			323	2.12 ± 0.06	0.21 ± 0.007		
			333	5.50 ± 0.18	0.55 ± 0.02		
			343	14.15 ± 0.45	1.40 ± 0.05		
Морфолин	8.70	0.10	298	9.00 ± 0.50	0.72 ± 0.04	26 ± 3	224 ± 10
			308	12.80 ± 0.60	1.00 ± 0.05		
			318	17.50 ± 0.80	1.40 ± 0.06		
Бензиламин	9.34	0.11	298	2.05 ± 0.09	0.78 ± 0.04	29 ± 2	226 ± 5
			308	2.85 ± 0.15	1.10 ± 0.05		
			318	4.16 ± 0.17	1.60 ± 0.06		
n -Бутиламин	0.60	0.12	298	16.10 ± 0.70	6.59 ± 0.30	11 ± 2	270 ± 6
			308	18.20 ± 0.90	7.46 ± 0.37		
			318	21.50 ± 1.00	8.81 ± 0.42		
Триэтиламин	0.87	5.72	298	3.22 ± 0.15	0.24 ± 0.012	46 ± 5	165 ± 17
			308	5.54 ± 0.26	0.42 ± 0.02		
			318	10.50 ± 0.53	0.79 ± 0.04		
Диэтиламин	10.93	0.12	288	7.00 ± 0.35	3.18 ± 0.15	15 ± 2	261 ± 5
			298	8.80 ± 0.40	4.00 ± 0.20		
			308	10.60 ± 0.50	4.80 ± 0.23		
Пиперидин	11.23	0.0075	298	21.20 ± 1.00	28.26 ± 1.42	20 ± 2	237 ± 8
			308	27.10 ± 1.35	36.13 ± 1.80		
			318	35.00 ± 1.70	46.66 ± 2.30		

Примечание. Параметры при 298 К для α -пиколина рассчитаны по уравнению Аррениуса. Для пиридина, α -пиколина и триэтиламина приведены значения $k_v \times 10^4$.

му, с наиболее благоприятными стерическими условиями "транспорта" протона от кислоты к основанию. Минимальный энергетический барьер и максимальные скорости имеют место в случае

взаимодействия H_2TarBr_4 с близкими по основности [16] n -бутиламином, диэтиламином и пиперидином (табл. 1). Однако константа скорости (k_v^{298})

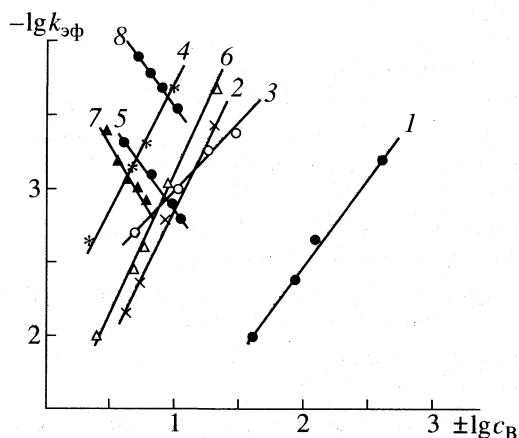


Рис. 3. Зависимости $lg k_{эф}$ от $lg c_B$ для реакции H_2TarBr_4 с пиперидином (1), n -бутиламином (2), морфолином (3), бензиламином (4), пиридином (5), диэтиламином (6), триэтиламином (7), α -пиколоном (8) в бензоле при $T = 298$ (1–4), 308 (6), 318 (5, 7), 323 К (8).

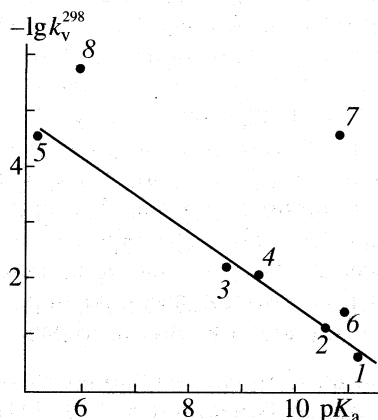


Рис. 4. Зависимость $lg k_v$ от pK_a для реакции H_2TarBr_4 с пиперидином (1), n -бутиламином (2), морфолином (3), бензиламином (4), пиридином (5), диэтиламином (6), триэтиламином (7), α -пиколоном (8) в бензоле при 298 К.

Таблица 2. Кинетические параметры ($k_{эф}$, c^{-1} ; k_v , $c^{-1}л^n$ моль $^{-n}$) реакции взаимодействия H_2TarBr_4 с азотсодержащими органическими основаниями в хлорбензоле при $T = 298$ К, $[H_2TarBr_4]_0 = (0.4 - 0.5) \times 10^{-5}$ моль/л [6, 7, 12]

Основание (В)	pK_a	c_B° , моль/л	$k_{эф} \times 10^4$	$k_v \times 10^2$	E_a , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
Морфолин	8.70	0.10	11.63	1.43	36	190
Бензиламин	9.34	0.11	3.30	1.95	34	210
Диэтиламин	10.93	0.0964	11.10	6.70	14	265
Пиперидин	11.23	0.008	27.50	33.30	22	228

Примечание. Погрешность в определении $k_{эф}$ менее 5%, в определении E_a и $\Delta S^\ddagger$ менее 12%.

реакции с пиперидином в ~4 раза выше, чем с *n*-бутиламином и в ~9 раз выше, чем с диэтиламином. Анализ электронного и геометрического строения аминов [18, 19] позволяет предполагать, что в процессе формирования переходного состояния с H_2TarBr_4 атом азота пиперидина, *n*-бутиламина и диэтиламина претерпевает переход от пирамидальной конфигурации к плоской. При этом экранирование неподеленной электронной пары атома азота остальной частью молекулы увеличивается в ряду: пиперидин $\rightarrow$ *n*-бутиламин $\rightarrow$ диэтиламин. Это ингибирует процесс кислотно-основного взаимодействия с H_2TarBr_4 , однако величина энергетического барьера реакции существенно не меняется (табл. 1).

Наиболее наглядно вклад энтропийного фактора в реакцию переноса протона от кислоты к основанию иллюстрирует взаимодействие H_2TarBr_4 с *n*-бутиламином, диэтиламином и триэтиламином в бензоле. Так, в ряду: $BuNH_2 \rightarrow Et_2NH \rightarrow Et_3N$ замена атомов водорода на алкильные заместители приводит к уменьшению значений k_v^{298} в 2800 раз и к росту E_a на 35 кДж/моль (табл. 1). Подобное ингибирование процесса межмолекулярного переноса протона в жидкой фазе ранее отмечалось [20] для "относительно простых" кислотно-основных систем, в которых протоноакцепторные молекулы аминов имели в своем составе объемные алкильные заместители. Скорости таких реакций при замене вторичного амина на трибутиламин уменьшались вдвое, оставаясь сравнительно высокими ($k = 10^4 - 10^8$ c^{-1} л моль $^{-1}$) и существенно зависели от полярности среды. Так, при переходе от гексана ($\epsilon = 1.9$ [11]) к хлороформу ($\epsilon = 4.7$ [11]) и хлорбензолу ($\epsilon = 5.6$ [11]) наблюдалось увеличение скорости межмолекулярного переноса протона от кислоты к основанию в ~6 раз.

Проведенные нами исследования (табл. 1, 2) показали, что замена бензола ($\epsilon = 2.27$ [11]) на хлорбензол ($\epsilon = 5.6$) практически не влияет на процесс кислотно-основного взаимодействия H_2TarBr_4 с В. Вероятно, в изученном интервале значений диэлектрической проницаемости электростатические эффекты растворителя незначительны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Ратайчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. 599 с.
- Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981. 285 с.
- Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977. 381 с.
- Березин Б.Д., Березин М.Б. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3166.
- Петров О.А., Хелевина О.Г. // Там же. 1996. Т. 70. № 4. С. 751.
- Хелевина О.Г., Петров О.А., Вагин С.И. // Там же. 1997. Т. 71. № 5. С. 817.
- Петров О.А., Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Березин Б.Д. // Там же. 1998. Т. 72. № 2. С. 259.
- Meot-Ner M., Smith S.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 3. Р. 862.
- Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Березин Б.Д. // Журн. орган. химии. 1991. Т. 27. № 4. С. 805.
- Беккер Г., Бергер В., Дотикке Г. и др. Органикум: практикум по органической химии. Т. 2. М.: Мир, 1979. 392 с.
- Райхардт Х. Растворители в органической химии. М.: Химия, 1973. 150 с.
- Петров О.А., Хелевина О.Г. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 9. С. 712.
- Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 520 с.
- Стужин П.А., Хелевина О.Г. // Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ Химии СПбГУ, 1997. С. 150.
- Шейнин В.Б., Березин Б.Д., Хелевина О.Г. и др. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. № 7. С. 1571.
- Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 179 с.
- Brown H.C., Johannesen R.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 1. Р. 16.
- Травень В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул. М.: Химия, 1989. 384 с.
- Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974. 1132 с.
- Бурейко С.Ф., Октябрьский В.П. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 10. С. 1403.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 536.7:541.572.5

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АЦЕТОНИТРИЛА
И МЕТИЛОВОГО СПИРТА С ВОДОЙ

© 1999 г. С. В. Зенин

ИЧП "Центр научной организации общества", Москва

Поступила в редакцию 11.11.97 г.

На основании анализа полученных рефрактометрических данных для смесей ацетонитрил–вода и метиловый спирт–вода в соответствии с принятой концепцией структурированного состояния воды предложена стехиометрия образующихся комплексов при избытке воды. Объяснен необычный ход зависимостей показателя преломления указанных смесей при других соотношениях компонентов.

Появившиеся в последнее время данные о возможности существования стабильных ассоциатов воды [1, 2] и предложенная их модель [3] позволяют использовать новые представления для объяснения сложных зависимостей показателя преломления n смесей ацетонитрил–вода и метиловый спирт–вода, приведенных на рис. 1 и 2. В отличие от приведенной для сравнения на рис. 1 линейной зависимости для диметилсульфоксида (ДМСО) для ацетонитрила (CH_3CN) и метилового спирта (CH_3OH) наблюдаются достаточно сложные зависимости, не объяснимые в предположении об обычном физическом смешении жидкостей.

Действительно, показатель преломления смеси двух веществ определяется формулой

$$n = \frac{v_1}{v_0} n_1 + \frac{v_2}{v_0} n_2, \quad (1)$$

где v_1/v_0 и v_2/v_0 – соответствующие объемные доли веществ, n_1 и n_2 – их показатели преломления. Для объяснения хода кривых приходится рассматривать нормальное смешение H_2O и ДМСО без видимых структурных нарушений и предполагать наличие структурных изменений в смесях $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$. Вследствие меньшей способности к самоассоциации CH_3CN и CH_3OH по сравнению с H_2O для объяснения полученных кривых можно не учитывать их структурные изменения (хотя в случае CH_3OH это влияние заметно), и будут рассмотрены в основном структурные нарушения воды.

Сложный вид зависимостей делает затруднительной их обработку, поэтому было использовано естественное предположение о том, что линейная зависимость, характерная для случая физического смешения и выполняющаяся для отдельных участков сложных кривых, свидетельствует о существовании в этих условиях физической смеси двух веществ. Первым линейным участком, интерпретацию которого можно было осуществить на-

иболее простым способом, был участок, соответствующий насыщенному ацетонитрилом водному раствору. Действительно, при слабой самоассоциации ацетонитрила его разрушающее влияние на структуру воды при высоких концентрациях должно было приводить в конце концов к полному разрушению ассоциатов воды.

Для проверки данного предположения нами была проведена экстраполяция линейного участка зависимости показателя преломления смеси ацетонитрил–вода при ~100%-ной концентрации ацетонитрила. Если пересечение прямой при 100% CH_3CN с осью ординат, дающее значение $n =$

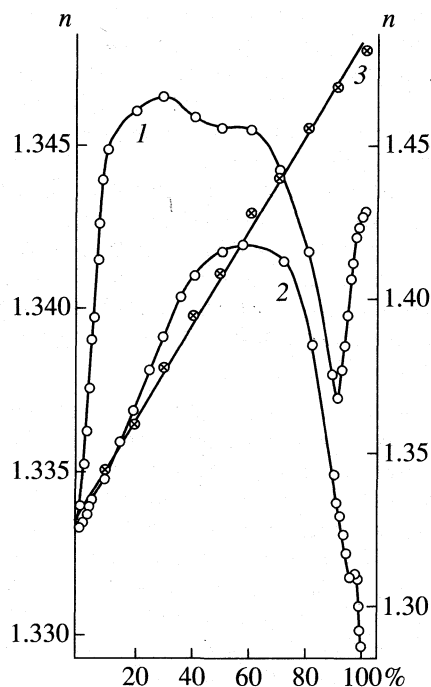


Рис. 1. Зависимости показателя преломления n от содержания в воде ацетонитрила (1), метилового спирта (2) и диметилсульфоксида (3).

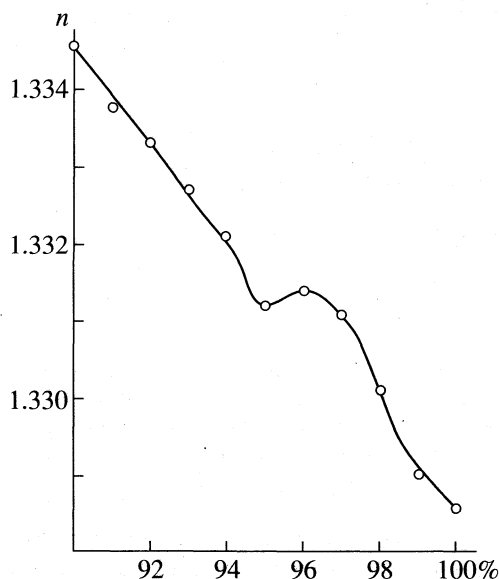


Рис. 2. Зависимость показателя преломления n от содержания в воде метилового спирта.

$= 1.3430$, естественно, совпадающее с $n_{\text{CH}_3\text{CN}}$, представляется обычным фактом, то линейная экстраполяция данного участка к 100% H_2O дало значение $n = 1.2830$, которое сильно отличается от обычного $n = 1.3334$. Однако указанное значение оказывается практически совпадающим с показателем преломления “мономерной” воды, определенным из температурной зависимости n [1]. Таким образом, подтверждается версия о соответствии линейных участков сложной зависимости физическому смешению компонентов. При ~100% ацетонитрила в воде указанная версия предполагает наличие двух компонентов — ацетонитрила и мономерных молекул воды, что и показывают экспериментальные данные. Отклонение от линейности на этом участке будет объяснено ниже. Отметим, что данный вывод имеет также важное значение для интерпретации пиков при исследовании методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, где элюентом выступает ацетонитрил [4].

Факт полного разрушения ассоциатов воды при высоких концентрациях структуроразрушающего агента позволил предположить, что и для метилового спирта при его высоком содержании в воде также должен наблюдаться излом зависимости показателя преломления от соотношения спирт : вода. Данное предположение было далеко не очевидным, так как анализ хода кривой для смеси $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ не давал повода искать в области 90–100% CH_3OH каких-либо резких изменений, тем более, что зависимость шла непосредственно к значению показателя преломления чистого спирта. В указанной области концентраций CH_3OH с повышенной точностью измерения бы-

ли получены еще 10 значений n (рис. 1 и 2). Результат подтвердил ожидания: при 96% CH_3OH излом был обнаружен (см. рис. 2). Вследствие существенной самоассоциации спирта и включения мономерной воды в сетку водородных связей молекул спирта экстраполяцию кривой к “мономерной” воде в этом случае произвести невозможно. Эффект самоассоциации в какой-то мере присутствует и у ацетонитрила, что объясняет небольшое отклонение от линейной зависимости n при ~100% CH_3CN .

В отличие от рассмотренного участка интерпретация остальных не представляется столь очевидной и доступной вследствие наличия в водных растворах при повышении концентрации воды устойчивых ассоциатов или структурных образований из молекул воды. Тем не менее, линейный участок при ~100% воды тоже должен быть более удобен для интерпретации, чем участки в средней части кривых. Это связано с тем, что структурное состояние воды при небольших добавках других веществ менее всего подвержено резкому изменению. Поэтому можно предполагать, что начальные линейные участки зависимостей показателя преломления водных смесей с ацетонитрилом и метиловым спиртом соответствуют какой-то одной определенной структуре воды. Однако даже такое упрощающее предположение не может сразу объяснить линейность начального участка. Если по версии о соответствии физического смешения двух компонентов линейным участкам в данной области первым компонентом считать некое неизменное структурное образование из молекул воды, то вторым компонентом нельзя считать молекулу ацетонитрила или метилового спирта, поскольку в окружении избыточного количества молекул воды основное их количество всегда находится в связанном с водой состоянии. Более того, здесь не рассматривается обычное равновесное связывание, иначе экстраполяция линейного участка приводила бы к значениям показателей преломления для CH_3CN и CH_3OH (кстати, для спирта значение n вообще лежит с другой стороны от линейного участка зависимости). Следовательно, экстраполяция приводит к значениям показателя преломления неких равновесно устойчивых комплексов водных структур с CH_3CN и CH_3OH определенного состава с геометрией водного ассоциата, при которой возникают вполне определенные места связывания с ацетонитрилом или со спиртом.

В любом случае в наблюдаемый показатель преломления вносят вклады водная структура, комплекс этой структуры с ацетонитрилом (или спиртом) и, конечно, остаточное количество свободного ацетонитрила (или спирта). Выражение для показателя преломления смеси вода–ацетонитрил имеет вид

$$n = (V_{\text{W}}n_{\text{W}} + V_{\text{п}}n_{\text{п}} + V_{\text{А}}n_{\text{А}})/(V_{\text{W}} + V_{\text{п}} + V_{\text{А}}), \quad (2)$$

где n_W , n_π и n_A – показатели преломления соответственно воды, комплекса воды с ацетонитрилом и ацетонитрила, а V_W , V_π и V_A – их молярные объемы, причем

$$V_W + V_\pi + V_A = 1. \quad (3)$$

Выбирая в качестве начала отсчета n_W , можно записать

$$\Delta n = (V_\pi \Delta n_\pi + V_A \Delta n_A) / (V_W + V_\pi + V_A), \quad (4)$$

где $\Delta n = n - n_W$, $\Delta n_\pi = n_\pi - n_W$, $\Delta n_A = n_A - n_W$.

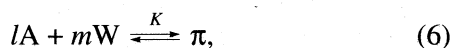
Запишем также очевидные соотношения

$$V_W = [W]M_W/\rho_W, \quad V_\pi = [\pi]M_\pi/\rho_\pi, \quad (5)$$

$$V_A = [A]M_A/\rho_A,$$

где $[W]$, $[\pi]$ и $[A]$ – молярные концентрации воды, комплекса ацетонитрила с водой и ацетонитрила; M_W , M_π , M_A и ρ_W , ρ_π , ρ_A – их молекулярные массы и плотности.

Взаимодействие ацетонитрила с водой в общем виде выражается следующим образом:



где l и m – соответственно количества молекул ацетонитрила и воды в комплексе π . Константа равновесия K равна

$$K = [\pi]/[A]^l[W]^m. \quad (7)$$

Очевидно также, что исходные ($[A]_0$, $[W]_0$) и равновесные ($[A]$, $[W]$) концентрации связаны соотношениями

$$[A]_0 = [A] + l[\pi], \quad (8)$$

$$[W]_0 = [W] + m[\pi]. \quad (9)$$

Аналогично для молярных объемов имеем

$$V_{A_0} = V_A + V_\pi \frac{\rho_\pi M_A}{M_\pi \rho_A} l, \quad (10)$$

$$V_{W_0} = V_W + V_\pi \frac{\rho_\pi M_W}{M_\pi \rho_W} m. \quad (11)$$

В связи с тем, что в выражении для показателя преломления фигурируют молярные объемы, можно через них выразить константу равновесия:

$$K = \frac{\rho_\pi}{M_\pi} V_\pi \left(\frac{\rho_A}{M_A} V_A \right)^l \left(\frac{\rho_W}{M_W} V_W \right)^m$$

или

$$K' = K \left(\frac{\rho_A}{M_A} \right)^l \left(\frac{\rho_W}{M_W} \right)^m / \frac{\rho_\pi}{M_\pi} = \frac{V_\pi}{V_A^l V_W^m}. \quad (12)$$

Поскольку в опытах измерялась объемная доля (α , %), то

$$V_{A_0} = \alpha/100, \quad V_{W_0} + V_{A_0} = 1 \quad (13)$$

(или $V_W + V_\pi + V_A = 1$)

Учтем, что объем грамм-молекулы комплекса π воды с ацетонитрилом равен

$$\frac{M_\pi}{\rho_\pi} = \frac{mM_W}{\rho_W} + \frac{lM_A}{\rho_A} = \frac{41}{0.78} l(1 + 0.342m/l). \quad (14)$$

Обозначим

$$\beta_A = \frac{\rho_\pi}{M_\pi} \frac{41}{0.78}, \quad \beta_W = \frac{\rho_\pi}{M_\pi} 18.$$

Тогда

$$l\beta_A = \frac{1}{1 + 0.342m/l}, \quad m\beta_W = \frac{0.342m/l}{1 + 0.342m/l}. \quad (15)$$

(Для метилового спирта соответственно вместо 0.342 следует использовать в последующих расчетах значение 0.444.)

Выражение (12) принимает вид

$$K' = V_\pi (V_{W_0} - m\beta_W V_\pi)^{-m} (V_{A_0} - l\beta_A V_\pi)^{-l} \approx (16)$$

$$\approx V_\pi V_{W_0}^{-m} V_{A_0}^{-l} (1 - m^2 \beta_W V_\pi / V_{W_0})^{-1} (1 - l^2 \beta_A V_\pi / V_{A_0})^{-1}.$$

Ограничиваясь линейными членами по V_π , запишем

$$V_\pi \approx K' V_{W_0}^m V_{A_0}^l \left(1 - \frac{m^2 \beta_W V_\pi}{V_{W_0}} - \frac{l^2 \beta_A V_\pi}{V_{A_0}} \right) \quad (17)$$

или

$$V_\pi \approx K' V_{W_0}^m V_{A_0}^l \left[1 + \left(\frac{m^2 \beta_W}{V_{W_0}} + \frac{l^2 \beta_A}{V_{A_0}} \right) K' V_{W_0}^m V_{A_0}^l \right]^{-1}. \quad (18)$$

Нетрудно видеть, что с учетом (12) и обозначений β_W и β_A имеем

$$\left(\frac{m^2 \beta_W}{V_{W_0}} + \frac{l^2 \beta_A}{V_{A_0}} \right) K' V_{W_0}^m V_{A_0}^l =$$

$$= \left(\frac{18m^2}{V_{W_0}} + \frac{52.56l^2}{V_{A_0}} \right) \left(\frac{V_{W_0}}{V_W} \right)^m \left(\frac{V_{A_0}}{V_A} \right)^l.$$

Поскольку, согласно (13), $V_{W_0} < 1$ и $V_{A_0} < 1$, а $V_{W_0}/V_W > 1$ и $V_{A_0}/V_A > 1$, то получившееся выра-

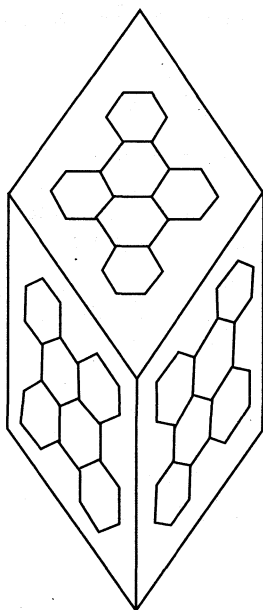


Рис. 3. Модель структурного элемента воды. Шестигранное образование из 912 (16×57) молекул воды с гранью в виде ромба с острым углом 60° . На каждой грани 24 центра образования водородной связи условно соединены между собой в шестицентровые циклы.

жение $\gg 1$. Следовательно, выражение (18) можно представить в виде

$$V_\pi = \left(\frac{m^2 \beta_w}{V_{w_0}} + \frac{l^2 \beta_A}{V_{A_0}} \right)^{-1} = (19)$$

$$= (1 + 0.342m/l) / \left(\frac{0.342m^2/l}{V_{w_0}} + \frac{l}{V_{A_0}} \right).$$

Обозначив для удобства $\alpha/100 = x$, перепишем уравнение (4) с учетом (3), (10) и (15) следующим образом:

$$\Delta n = \Delta n_\pi V_\pi + \left(x - \frac{V_\pi}{1 + 0.342m/l} \right) \Delta n_A. \quad (20)$$

Получение зависимости Δn от x в линейном виде возможно в случае постоянства на данном участке отношения V_π/x , которое выражается, согласно (19), как

$$\frac{V_\pi}{x} \approx \frac{1 + 0.342m/l}{l}. \quad (21)$$

Подставляя (20) в (19), получим

$$\Delta n = x \{ \Delta n_A + [\Delta n_\pi (1 + 0.342m/l) - \Delta n_A] / l \}. \quad (22)$$

Поскольку тангенс угла наклона полученной линейной зависимости равен Δn_π , то следует записать

$$\Delta n_\pi = \Delta n_A + [\Delta n_\pi (1 + 0.342m/l) - \Delta n_A] / l \quad \text{или}$$

$$\frac{m}{l(l-1)} = \frac{\Delta n_\pi - \Delta n_A}{0.342 \Delta n_\pi}. \quad (23)$$

Подставляя из рис. 1 для смеси ацетонитрил-вода величину $\Delta n_\pi = 0.115$, а также $\Delta n_A = 0.0097$, получим

$$m/l(l-1) = 2.677. \quad (24)$$

Аналогично для смеси метиловый спирт-вода, подставляя $\Delta n_\pi = 0.0214$, $\Delta n_A = -0.004$ и 0.444 вместо 0.342 в (23), получим

$$m/l(l-1) = 2.673. \quad (25)$$

Фактическое совпадение значений, вычисленных по формуле (23) для ацетонитрила и метилового спирта, трудно считать случайным, поскольку свойства указанных веществ существенно отличаются. В этом случае естественной причиной может служить определяющая роль во взаимодействии самих структур воды, т.е. они должны обладать вполне определенным количеством мест связывания, как и предполагалось на основании факта существования линейной зависимости.

Интерпретация соотношений (24) и (25) не представляется простой задачей. На наш взгляд, возможно лишь предложить гипотетический механизм исследуемых комплексообразований на основе новых, тоже еще носящих предположительный характер, концепций структуры воды [1, 3].

В целых числах соотношение (23) довольно точно выражается как $8 : 3$. Поскольку даже самая простая реализация рассматриваемого соотношения дает числа $16/3 \times 2$, т.е. на 16 молекул воды пришлось бы три молекулы агента, трудно объяснить это на основе обычных физико-химических представлений о возможных центрах связывания. Модель первичной стабильной структуры из 57 молекул воды – “кванта” [1] позволяет достаточно разумно объяснить полученное необычное соотношение. Его реализация с учетом цифры 57 приводит практически к единственному решению: $8/3 = 57 \times 16/19 \times 18$. Поскольку $57 \times 16 = 912$ является числом молекул в предложенной модели структурного элемента воды [3], то необходимо рассмотреть вытекающие из модели (рис. 3) возможные места связывания с реагентами типа CH_3CN и CH_3OH .

Как показано на рис. 3, каждая грань модели имеет 24 центра образования водородных связей, расположенных в виде шести шестицентровых циклов – “пчелиных сот”, причем 10 центров образования водородных связей формируют два внутренних цикла, которые окружены четырьмя внешними циклами (14 центров). В отсутствие

комплементарности связывания по каждой грани, что вытекает из законов комбинаторики, при известной исходной концентрации молекул воды появление мест связывания в каждой из ячеек необходимо увязывать с появлением, по крайней мере, двух одинаковых соседних зарядов в рассматриваемой ячейке (вероятность равна 1/4). Соответственно вероятности мест посадок на двух внутренних и четырех внешних циклах составляют 2/6 и 4/6. Применяя эти значения к 10 внутренним и 14 внешним центрам образования водородных связей как к разным местам связывания, получим общую вероятность посадки, равную

$$\frac{1}{4} \times \frac{2}{6} \times \frac{60}{144} + \frac{1}{4} \times \frac{4}{6} \times \frac{84}{144} = \frac{19}{144},$$

что точно соответствует единственному значению соотношения в комплексе числа молекул реагентов и молекул воды на поверхности структурного элемента воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зенин С.В., Тяглов Б.В. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С. 636.
2. Schindler T., Berg C., Niedner-Schatteburg G., Bondybey V.E. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 250. P. 301.
3. Зенин С.В. // Тез. Межд. симп. "Фундаментальные науки и альтернативная медицина". 22–25 сентября 1997 г. С. 12–13.
4. Зенин С.В., Полануер Б.М., Тяглов Б.В. // Гомеопатическая медицина и акупунктура. 1997. № 2. С. 41.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.122;541.8;541.133;546.34

ИОННАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЛИТИЯ В СОПОЛИМЕРЕ АКРИЛОНИТРИЛА И БУТАДИЕНА

© 1999 г. О. В. Бушкова, Б. И. Лирова, В. М. Жуковский

Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург

Поступила в редакцию 17.02.98 г.

Методом ИК-спектроскопии изучены ион-молекулярные взаимодействия в макромолекулярных ионных растворах сополимер акрилонитрила и бутадиена (СКН-40)–соль лития (LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6) и установлена их корреляция с величиной электропроводности, измеренной методом электрохимического импеданса в интервале 20–100°C. Показано родство процессов ионной сольватации в СКН-40 и в жидком неводном растворителе близкой химической природы – ацетонитриле. Отмечено влияние молекул метилэтилкетона (остаточный низкомолекулярный растворитель) на процессы ионной сольватации и ионного транспорта в СКН-40.

Систематизация экспериментальных данных, накопленных со времени открытия в 1979 г. нового класса электрохимических материалов – твердых полимерных электролитов (ТПЭ), при всей сложности и специфичности их свойств выявила несомненное родство ТПЭ с жидкими неводными электролитами [1–3]. Исследование систем на основе полиэтиленоксида $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n$ (ПЭО), исторически первой и наиболее изученной полимерной матрицы для ТПЭ, показало, что, как и обычные растворители, ПЭО способен растворять соли до высоких концентраций за счет сильного координационного взаимодействия атома кислорода с катионами. Помимо полиэфиров для ТПЭ используются и другие полимеры, содержащие электронодонорные группировки $-\text{NH}-$, $-\text{NR}-$, $-\text{S}-$; такие ТПЭ менее изучены [1]. Фундаментальные исследования природы макромолекулярных ионных растворов требуют расширения круга изучаемых систем.

В данной работе исследована новая полимерная матрица – аморфный сополимер акрилонитрила и бутадиена (40 : 60) СКН-40. Наличие электронодонорных групп $\text{C}\equiv\text{N}$, высокая кинетическая гибкость цепи, низкая температура стеклования (-32°C) и высокая для полимера диэлектрическая проницаемость (12.0) [4] позволяют ожидать проявления значительной сольватирующей способности у такого макромолекулярного растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для приготовления ТПЭ использовали предварительно очищенный от технологических примесей и гель-фракции сополимер СКН-40 (молекулярной массы 4×10^5), тщательно высушенные соли LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 (“Aldrich”), а также подвергнутые двой-

ной перегонке метилэтилкетон (МЭК) и ацетонитрил (АН).

Образцы в виде пленок толщиной 20–40 мкм получали двумя способами: традиционным методом полива из раствора в МЭК (способ 1) и комбинированным способом, при котором соль лития вводилась в готовую пленку СКН-40, свободную от МЭК (способ 2). В первом случае МЭК из пленок не удается полностью удалить даже после термообработки ($60\text{--}90^\circ\text{C}$) в вакууме (таблица, образцы 1–3). Второй способ позволил получить свободные от низкомолекулярного растворителя пленки (таблица, образцы 4–6). Наличие растворителя в пленках контролировали методами ИК-спектроскопии и весового анализа.

Концентрация соли лития во всех образцах была одинакова и соответствовала отношению $[\text{CN}]/[\text{Li}] = 2.5 : 1$ (или 13.9 мол. %).

Фазовый состав образцов 1–6 контролировали методами оптической микроскопии (ПОЛАМ-P311) и рентгенофазового анализа (Stoe STADI-P, CuK_α -излучение). Исследование фазового состава пленок СКН-40– LiClO_4 , приго-

Характеристика исследуемых образцов и их удельная электропроводность при 95°C

N	Соль	Способ	σ , $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
1	LiClO_4	1	5.86×10^{-7}
2	LiCF_3SO_3	1	1.37×10^{-7}
3	LiAsF_6	1	6.89×10^{-7}
4	LiClO_4	2	1.34×10^{-6}
5	LiCF_3SO_3	2	3.18×10^{-6}
6	LiAsF_6	2	3.00×10^{-5}
7	СКН-40 (без соли)	–	3.33×10^{-8}

товленных способом 1, в области высоких концентраций соли (выше 13.9 мол. %) обнаружило образование кристаллического сольвата $\text{LiClO}_4 \cdot \text{МЭК}$ (1 : 1), который был получен и в индивидуальном состоянии.

Ион-молекулярные и ион-ионные взаимодействия изучали методом ИК-спектроскопии (UR-20, область частот 700–3600 см^{-1}), успешно примененным ранее для исследования механизма взаимодействия ионов с низкомолекулярными жидкостями [5]. О спектроскопическом проявлении ион-молекулярных и ион-ионных взаимодействий в исследуемых системах судили по изменению положения максимума и интенсивности полос поглощения полимерной матрицы при введении в нее солей и изменению колебательных спектров поглощения анионов.

Электропроводность образцов в интервале 20–100°C измеряли мостом переменного тока R-5083 методом электрохимического импеданса (область частот 0.1–100 кГц) в герметичной двухконтактной ячейке с блокирующими ионный транспорт электродами (Pt). Для всех исследуемых образцов годографы импеданса имели типичный для ТПЭ [6] вид полуокружности с лучом.

Измерения электронных чисел переноса поляризационным методом показали, что полученные ТПЭ – ионные проводники с пренебрежимо малой (<0.005) электронной составляющей проводимости.

Приготовление образцов и измерения проводили в условиях, исключающих попадание влаги в пленки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение ИК-спектров образцов ТПЭ в широкой области частот показало, что наиболее чувствительными к процессам сольватации являются полосы поглощения валентных колебаний нитрильных групп $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ сополимера СКН-40. На рис. 1 сопоставлены спектры исходного сополимера (образец 7) и пленок ТПЭ (образцы 4–6) в области поглощения $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. Введение в полимерную матрицу солей лития с различными анионами снижает интенсивность исходной полосы $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ при 2240 см^{-1} . Одновременно появляется новая полоса, смещенная в сторону высоких частот, положение максимума которой не зависит от природы аниона. Увеличение концентрации LiClO_4 в пленках приводит к возрастанию интенсивности высокочастотной полосы, но не изменяет ее положение. Полученные результаты хорошо укладываются в схему ион-молекулярных взаимодействий, ранее предложенную для низкомолекулярного аналога звеньев акрилонитрила – ацетонитрила $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$, согласно которой ион Li^+ образует донорно-акцепторную связь с участием

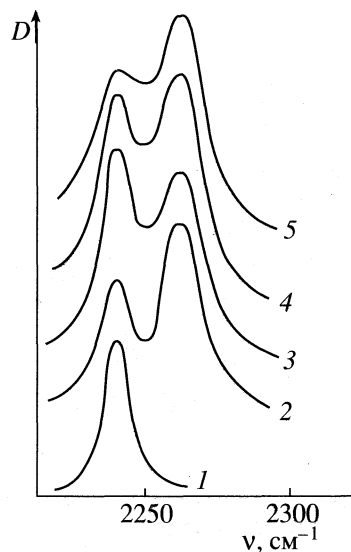


Рис. 1. Полоса поглощения валентных колебаний нитрильной группы $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ сополимера СКН-40 и ее изменения при растворении солей лития (образцы 4–6): 1 – СКН-40 без соли; 2 – LiClO_4 (19.5 мол. %); 3 – LiClO_4 (13.9 мол. %); 4 – LiCF_3SO_3 (13.9 мол. %); 5 – LiAsF_6 (13.9 мол. %).

неподеленной пары электронов атома азота нитрильной группы: $\text{C}\equiv\text{N}\dots\text{Li}^+$ [7]. Аномальное высокочастотное смещение полосы поглощения $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ под влиянием образующихся донорно-акцепторных связей обусловлено изменением характера гибридизации электронных орбиталей атома N, что приводит к увеличению силовых констант соответствующих внутримолекулярных связей [8].

Механизм процессов сольватации в ТПЭ на основе СКН-40 существенно изменяется при наличии в пленках остаточного растворителя – МЭК. На рис. 2 представлены спектры пленок ТПЭ (образцы 1–3), содержащих МЭК, в области валентных колебаний $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ сополимера и $\nu(\text{C}=\text{O})$ растворителя. В области $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ при введении солей лития в полимерную матрицу наблюдаются закономерности, аналогичные таковым в образцах 4–6 (рис. 1). Сопоставление спектров образцов ТПЭ со спектром индивидуального МЭК в области валентных колебаний карбонильной группы свидетельствует о том, что в спектрах образцов наряду с полосой $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1710 см^{-1} , отвечающей свободным $\text{C}=\text{O}$ группам МЭК, присутствует и полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$, смещенная к низким частотам. Согласно [5], она отвечает образованию донорно-акцепторной связи иона Li^+ с карбонильной группой (комплекс $\text{C}=\text{O}\dots\text{Li}^+$), что приводит к ослаблению связи $\text{C}=\text{O}$ и, следовательно, к низкочастотному сдвигу $\nu(\text{C}=\text{O})$. Аналогичный низкочастотный сдвиг полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ наблюдался при введении солей в ацетон, этилацетат, амиды [5].

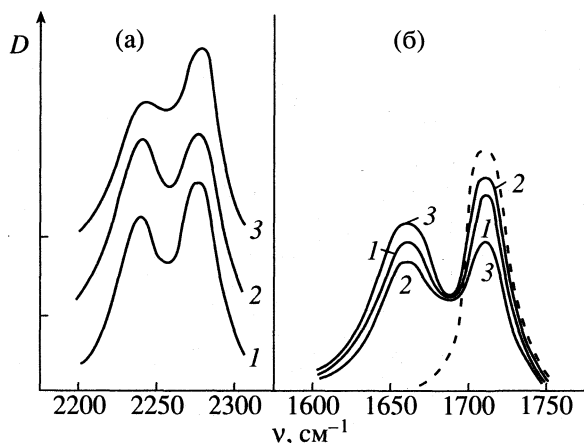


Рис. 2. ИК-спектры пленок ТПЭ (образцы 1–3), содержащих МЭК, в присутствии 13.9 мол. % LiClO_4 (1), LiCF_3SO_3 (2), LiAsF_6 (3) в области $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ сополимера СКН-40 (а) и $\nu(\text{C}=\text{O})$ МЭК (б). Пунктирная кривая – индивидуальный МЭК.

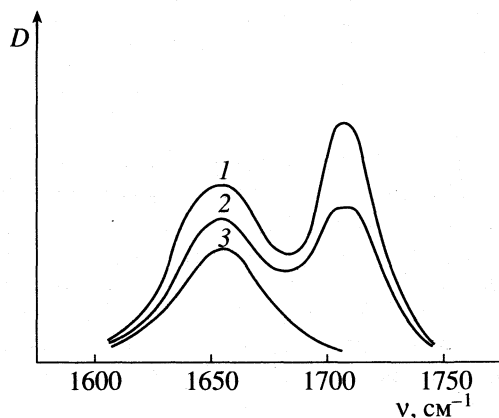
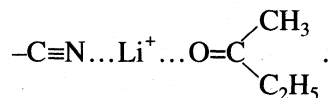


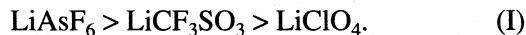
Рис. 3. ИК-спектры пленки СКН-40 – LiClO_4 , содержащей МЭК (образец 1), в области валентных колебаний карбонильной группы $\nu(\text{C}=\text{O})$ при различных режимах сушки в вакууме: 1 – 25; 2 – 60; 3 – 90°C.

В процессе сушки образцов 1–3 полоса поглощения групп $\text{C}=\text{O}$, не взаимодействующих с ионом Li^+ , полностью исчезает, в то время как МЭК, координированный катионом Li^+ (полоса в спектре при 1660 см^{-1}) не удается удалить даже в условиях сушки в вакууме при 60–90°C (рис. 3). Это объясняется большей по сравнению с группами $\text{C}\equiv\text{N}$ сольватирующей способностью $\text{C}=\text{O}$ групп МЭК (донорное число $\text{DN}_{\text{SbCl}_5}$ равно 14.1 для АН и 17.4 для МЭК [9]). Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования ион-молекулярных взаимодействий в растворе LiClO_4 в бинарном растворителе ацетонитрил–ацетон [10], где гомолог МЭК – ацетон также проявляет большую по сравнению с АН способность сольватировать катион Li^+ . Анализ

ИК-спектров образцов 1–3 в области $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$ (рис. 2, 3) позволяет предполагать, что $\text{C}=\text{O}$ группы МЭК и $\text{C}\equiv\text{N}$ группы сополимера могут одновременно входить в первую координационную сферу катиона лития, образуя смешанный сольват типа



Введение в полимерную матрицу солей с одноименным катионом, но различными анионами существенно влияет на соотношение интенсивностей полос поглощения групп $\text{C}\equiv\text{N}$ сополимера, участвующих и не участвующих в ион-молекулярном взаимодействии. Это позволяет сопоставить соли лития по их способности координировать активные группы СКН-40. Наибольшее количество координированных ионом Li^+ нитрильных групп наблюдается в присутствии LiAsF_6 . Для образцов 4–6, где сольватация обусловлена лишь взаимодействием типа $\text{C}\equiv\text{N}\dots\text{Li}^+$ (рис. 1), способность солей лития координировать макромолекулярный растворитель убывает в следующей последовательности:



Ряд I хорошо согласуется с литературными данными по величинам энергии кристаллической решетки литиевых солей [11], плотности заряда и основности аниона [3], которые в таком порядке возрастают.

Присутствие в пленках остаточного МЭК (рис. 2а) заметно изменяет картину в области $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, и последние члены ряда I меняются местами:



Изменение спектральных параметров полос поглощения свободного иона ClO_4^- (валентные колебания $\nu_1(\text{A}) \cong 935\text{ см}^{-1}$ и $\nu_3(\text{F}) \cong 1100\text{ см}^{-1}$) в пленках ТПЭ свидетельствует об искажении его симметрии вследствие координации аниона катионом. Это позволяет предполагать участие аниона ClO_4^- в образовании контактных ионных пар или ионных ассоциатов более высокого порядка. На основании литературных данных по межмолекулярным взаимодействиям в низкомолекулярных системах, содержащих LiCF_3SO_3 [12] и LiAsF_6 [13], можно ожидать проявления ионной ассоциации и в соответствующих полимерных электролитах.

Температурные зависимости ионной проводимости образцов 1–7 в координатах $\lg \sigma - 1/T$ представлены на рис. 4. Они имеют характерный для аморфных ТПЭ вид дуги. Отчетливо видна корреляция между ион-молекулярными взаимодействиями и величиной ионной проводимости: взаимное расположение кривых находится в полном соответствии со степенью сольватации иона Li^+

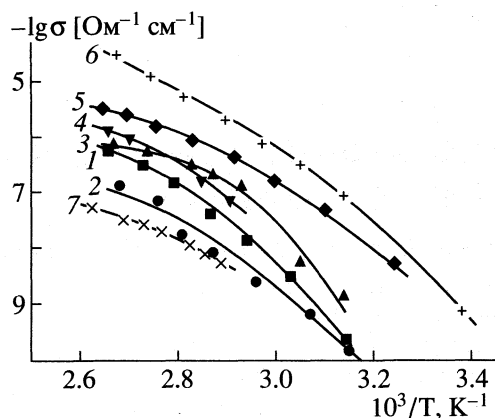


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности (нумерация кривых соответствует нумерации образцов в таблице).

нитрильными группами сополимера. Для образцов 4–6, не содержащих МЭК, интенсивность взаимодействия $C\equiv N\cdots Li^+$ описывается рядом I; точно так же соотносятся и их удельные электропроводности (рис. 4). Присутствие в первой координационной сфере катиона Li^+ молекул МЭК в целом заметно снижает электропроводность образцов 1–3 по сравнению с образцами 4–6 (рис. 4), а взаимное расположение кривых $lg\sigma - 1/T$ соответствует ряду II, характеризующему степень взаимодействия групп $C\equiv N$ сополимера с ионом Li^+ в присутствии МЭК. В том и в другом случае наиболее высокая проводимость характерна для образцов, содержащих $LiAsF_6$. Все изложенное находится в согласии с данными по электропроводности жидких литий-проводящих неводных электролитов [14] и ассоциации ионов в растворах различных солей лития в нескольких дипольных апротонных растворителях при одной и той же концентрации [13].

Концентрация солей Li в исследуемых ТПЭ выбрана близкой к насыщению, а диэлектрическая проницаемость макромолекулярного растворителя СКН-40 невысока. По-видимому, межчастичные взаимодействия в системах включают в себя не только равновесие между ионными парами и сольватированными ионами, но и характерные для концентрированных растворов в растворителях с невысокой ϵ процессы формирования более сложных структур [15] с участием ионов, ионных ассоциатов и макромолекулярного растворителя. В образцах 1–3 в образовании таких структур участвует и остаточный низкомолекулярный растворитель – МЭК. Наблюдаемое сни-

жение удельной проводимости (на 0.5–1.5 порядка) позволяет предположить, что включение МЭК в структурные фрагменты ограничивает подвижность иона Li^+ вследствие дополнительного координационного взаимодействия $C=O\cdots Li^+$, т.е. изменяет механизм ионного транспорта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-32347) и Министерства общего и профессионального образования Российской Федерации (конкурс грантов по фундаментальному естествознанию 1997 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruce P.G., Gray F.M. // Solid State Electrochemistry / Ed. by P.G. Bruce. Cambridge University Press, 1995. P. 119–162.
2. Mendolia M., Cai H., Farrington G.C. // Applications of Electroactive Polymers / Ed. by B. Scrosati. N.Y.: Chapman & Hall, 1993. P. 113–149.
3. Gray F.M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. N.Y.: VCH Publishers, Inc., 1991. P. 45–53.
4. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Каргина и др. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 310–312.
5. Ионная сольватация / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1987. С. 100–198.
6. Abraham K.M. // Applications of Electroactive Polymers / Ed. by B. Scrosati N.Y.: Chapman & Hall, 1993. P. 75–113.
7. Перельгин И.С., Климчук М.А. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 8. С. 2025.
8. Филимонов В.Н., Быстров Д.С. // Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 12. № 1. С. 66.
9. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. С. 46.
10. Перельгин И.С., Белобородова Н.Н. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 110.
11. Shriver D.F., Papke B.L., Ratner M.A. et al. // Solid State Ionics. 1981. V. 5. P. 83.
12. Sandner B., Tubke J., Wartewig S., Shashkov S. // Ibid. 1996. V. 83. P. 87.
13. Перельгин И.С., Климчук М.А. // Координац. химия. 1990. Т. 16. № 8. С. 1042.
14. Vincent C.A., Scrosati B., Lazzary M., Bonino F. Modern Batteries. Edward Arnold (Publishers) Ltd., 1984. P. 137–141.
15. Сухотин А.М. Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью. Л.: Госхимиздат, 1959. 96 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ 1-ГИДРООКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ МАГНЕТИТА

© 1999 г. Н. А. Кишкина*, И. Г. Горичев*, Б. Е. Зайцев**, А. Д. Изотов***, В. С. Духанин*

*Московский государственный открытый педагогический университет

**Российский университет дружбы народов, Москва

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

Поступила в редакцию 01.04.98 г.

Изучено влияние pH раствора, состава раствора и концентрации комплексона 1-гидрооксиэтилидендифосфоновой кислоты (НЛ) на растворение магнетита (Fe_3O_4). Показано, что максимум скорости растворения оксида приходится на pH 1.5 и растет с увеличением концентрации кислоты. Сделан вывод, что действие комплексона на процесс растворения может быть объяснено с привлечением представлений о строении ионной части двойного электрического слоя на границе оксид–электролит, а также адсорбцией как ионов комплексона (H_4L^-), так и протонированных комплексонатов железа(II). Предложены различные механизмы растворения оксидов железа в присутствии НЛ.

Несмотря на большое количество исследований кинетики растворения оксидов железа в растворах электролитов, механизм действия ряда факторов на этот процесс остается невыясненным [1–8]:

1) влияние pH среды на порядок реакции растворения по ионам водорода, а также причины максимальной скорости процесса [2] при определенной концентрации ионов водорода; 2) влияние окислительно-восстановительного потенциала среды [8] (наблюдается экспоненциальный рост скорости растворения, а при более высоких потенциалах снижение); 3) уменьшение скорости растворения оксидов в кислых растворах в присутствии комплексонов: этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА), оксиэтилидендифосфоновой кислоты (НЛ) и др. Комплексоны, согласно существующим представлениям должны увеличивать скорость растворения благодаря высокой комплексообразующей способности [8].

Имеющиеся классические представления о растворении оксидов и солей не позволяют объяснить эти особенности [7–9].

Цель данной работы – объяснить наблюдаемые закономерности влияния различных факторов на кинетику растворения магнетита в растворах, содержащих НЛ, используя представления о строении ионной части двойного электрического слоя (ДЭС) и адсорбции на границе оксид–электролит.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения кинетики растворения использовали порошкообразный магнетит (фракция с частицами размером 80–100 мкм). Навеску оксида Fe_3O_4 (~0.5 г) вводили в термостатированный

реакционный сосуд, содержащий 1 л водного раствора НЛ, щелочи, комплексонов, аммиака или их смеси заданных концентраций. В предварительно проведенных нами опытах было установлено, что скорость растворения магнетита слабо зависит от скорости вращения мешалки и размера частиц. Скорость растворения Fe_3O_4 в растворах НЛ не зависит от скорости вращения дискового электрода в пределах от 200 до 2150 об/мин. Однако при $\omega \leq 200$ об/мин наблюдали некоторую зависимость скорости растворения от числа оборотов. Для устранения возможных диффузионных затруднений опыты проводили в режиме свободного парения частиц оксида Fe_3O_4 ($\omega \leq 500$ об/мин). Для нахождения порядка реакции по ионам водорода скорость процесса изучали при различных значениях pH. Регулирование pH осуществляли прибавлением к раствору H_2SO_4 . Из сосуда, в котором растворяли оксид, через шоттовский

Таблица 1. Влияние pH на кинетические параметры при 333 К

pH	$t_{0.5}$, мин	$W_g \times 10^2$, мин ⁻¹	pH	$t_{0.5}$, мин	$W_g \times 10^2$, мин ⁻¹
[НЛ] = 0.01 моль/л			[НЛ] = 0.1 моль/л		
0.75	93	4.32	0.47	32	12.6
1.0	58	6.92	0.72	29	13.9
1.32	37.5	10.71	1.12	18	22.3
1.6	49	8.19	1.25	15	26.8
1.81	41.5	9.68	1.32	11	36.5
2.0	72.5	5.54	1.65	14	28.7
2.96	110	3.65	12.5	19	21.1
			2.35	23	17.5
			2.92	32	12.6

фильтр № 4 периодически отбирали пробы фильтрата, анализируя который, определяли концентрацию ионов железа фотоколориметрическим методом с помощью *o*-фенантролина [10].

В связи с тем, что концентрация молекул кислорода в растворах НЛ уменьшает скорость растворения магнетита, эксперименты проводили в обескислороженных растворах, через которые перед опытом барботировали водород (в течение 1 ч) до введения Fe_3O_4 в реакционный сосуд. Пропускание водорода в систему продолжали и при последующем растворении оксида.

Первичный анализ кинетических данных проводили в координатах α - t , где α – доля растворенного оксида определяемая по формуле:

$$\alpha = D_t/D_\infty,$$

D_t и D_∞ – соответственно оптическая плотность фильтрата в момент времени t отбора пробы и при полном растворении.

Результаты измерений кинетических параметров процесса растворения Fe_3O_4 в НЛ, представлены на рис. 1 и табл. 1, 2.

Таблица 2. Влияние концентрации НЛ на кинетические параметры

[НЛ], моль/л	$t_{0.5}$, мин	$W_g \times 10^2$, мин ⁻¹	$t_{0.5}$, мин	$W_g \times 10^2$, мин ⁻¹
333 К			353 К	
0.050	15	25.2	4	10.5
0.025	23	17.5	6.5	61.8
0.010	36	10.9	10	40.2
0.005	7.3	5.2	27	14.9

Для объяснения кинетических закономерностей растворения оксида железа в растворах, содержащих комплексоны, изучали адсорбцию НЛ на Fe_3O_4 . Для этого навеску оксида (0.500 г) помещали в сосуд объемом 1 л и перемешивали в растворе комплексона до установления равновесия (10 мин). Контроль за установлением равновесия осуществляли с помощью рН-метра по изменению рН раствора. Количество адсорбированного комплексона определяли по изменению его концентрации в растворе за время установления адсорбционного равновесия. Концентрацию комплексонов определяли титрованием проб раство-

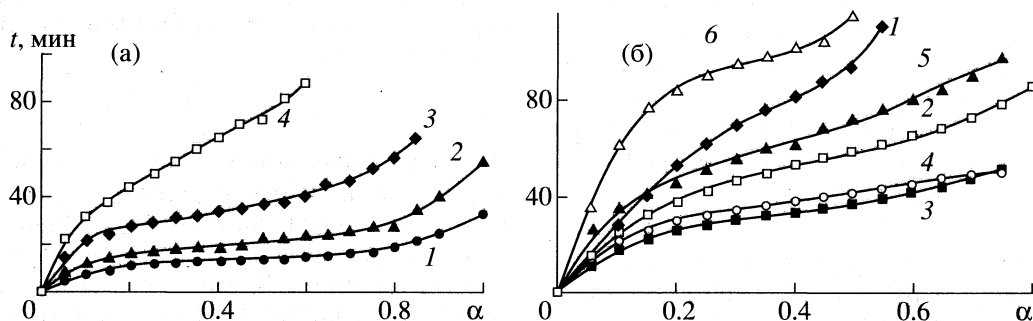


Рис. 1. Зависимости доли растворенного магнетита (α) от времени (t): а – при рН 1.32, $T = 333$ К и различных концентрациях НЛ: 1 – 0.050, 2 – 0.025, 3 – 0.010, 4 – 0.005 моль/л. б – при [НЛ] = 0.01 моль/л, $T = 333$ К и различных значениях рН: 1 – 0.75, 2 – 1.00, 3 – 1.32, 4 – 1.81, 5 – 2.0, 6 – 2.92.

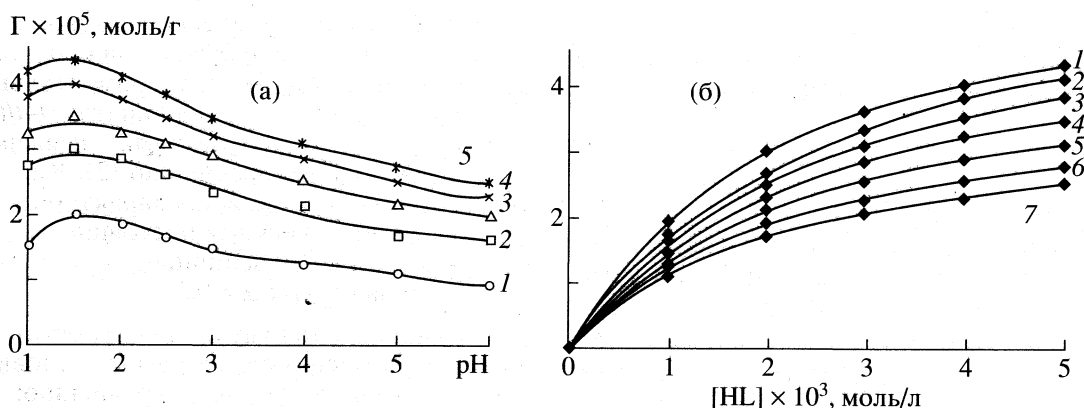


Рис. 2. Зависимости величины адсорбции НЛ на магнетите: а – от рН при различной концентрации [НЛ] ($\times 10^3$ моль/л): 1 – 1.0, 2 – 2.0, 3 – 3.0, 4 – 4.0, 5 – 5.0; б – от концентрации [НЛ] при различных величинах рН: 1 – 1.5, 2 – 2.0, 3 – 1.0, 4 – 2.5, 5 – 4.0, 6 – 5.0, 7 – 6.0.

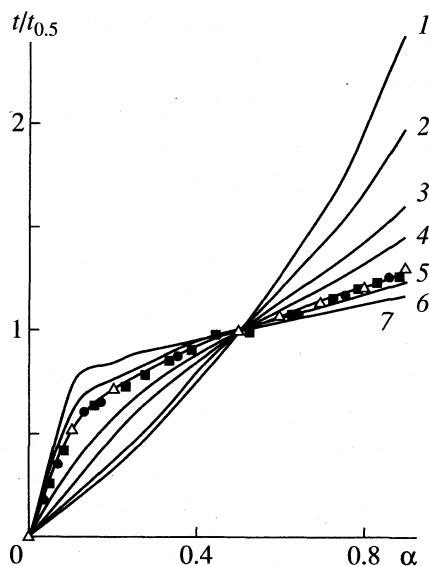


Рис. 3. Зависимости приведенного времени ($t/t_{0.5}$) от α . Линии – графическое решение уравнения (2) при различных значениях A : 1 – 0.001, 2 – 0.01, 3 – 0.025, 4 – 0.1, 5 – 0.2, 6 – 0.5, 7 – 1.0. Точки – экспериментальные данные, полученные при различных условиях, указанных на рис. 1.

ром сульфата магния в присутствии эриохрома черного Т. При расчетах не учитывали количества комплексона, затраченного на растворение оксида, так как в изучаемых условиях скорость растворения была мала. Основные результаты адсорбционного измерения представлены на рис. 2 и в табл. 3.

ПЕРВИЧНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ НА ОСНОВЕ МОДЕЛЕЙ ФОРМАЛЬНОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ КИНЕТИКИ

Первичный анализ кривых зависимости доли растворенного оксида (α) от времени (t) строится на применении моделей формальной гетероген-

ной кинетики [11, 12], которые необходимы для того, чтобы на основе экспериментальных данных получить кинетические уравнения зависимости скорости растворения от различных факторов, включая порядки реакции растворения и ее зависимости от потенциала, температуры и др.

Нами проведен анализ кинетики растворения магнетита в растворах НЛ. Как видно из рис. 1, кинетические кривые, представленные в координатах α – t , имеют S-образный вид, что указывает на прохождение скорости процесса через максимум при $\alpha \sim 0.6 \pm 0.1$. На форму кинетических кривых влияет предыстория получения образцов: методика приготовления, природа дефектов, отклонение от стехиометрии.

Анализ экспериментальных результатов начинали с построения кинетических данных в координатах α – $t/t_{0.5}$ (см. рис. 3), где $t_{0.5}$ – время растворения 50% навески Fe_3O_4 . Как правило, для оксидов железа в этих координатах наблюдается отсутствие зависимости от концентрации анионов, рН, температуры и других факторов. Это связано с тем, что механизм растворения оксидов не изменяется во времени, т.е. последовательность стадий процесса остается одной и той же. В таком случае скорость растворения оксидов можно представить в виде функции с разделяющимися переменными [11, 12]:

$$d\alpha/dt = W_g f(\alpha), \quad (1)$$

W_g – удельная скорость растворения, зависящая от рН и состава раствора, температуры, потенциала на границе оксид–раствор; $f(\alpha)$ – функция, характеризующая изменение поверхности оксида в единицу времени. Как показал анализ различных моделей, экспериментальные кинетические кривые, имеющие S-образную зависимость в координатах α – t , соответствуют уравнению [13, 14]:

$$-\ln(1 - \alpha) = A \operatorname{sh}(W_g t) = A \operatorname{sh}(\tau). \quad (2)$$

На рис. 3 дано графическое изображение уравнения (2) при различных значениях A . Для расчета значений A , $\tau_{0.5}$, W_g экспериментальные данные, представленные в координатах α – $t/t_{0.5}$, сопоставлялись с теоретическими зависимостями, соответствующими уравнению (2). Как видно из рис. 3, процесс растворения характеризуется следующими кинетическими постоянными: $A = 0.025$ и $\tau_{0.5} = W_g t_{0.5} = 4.016$ (величина $\tau_{0.5}$ рассчитывается из уравнения (2) при $\alpha = 0.5$).

Расчет значения удельной скорости растворения (W_g) в зависимости от разных условий эксперимента осуществляется по уравнению:

$$W_g = \frac{\tau_{0.5}}{t_{0.5}} = \frac{4.016}{t_{0.5}}. \quad (3)$$

Таблица 3. Зависимость адсорбции НЛ на магнетит ($\Gamma \times 10^3$, моль/г) от концентрации в растворе при 293 К и различных значениях рН

[НЛ] $\times 10^3$, моль/л	рН						
	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	6.0
1.0	1.96	1.78	1.66	1.52	1.35	1.23	1.06
2.0	3.03	2.66	2.59	2.29	2.13	1.87	1.66
3.0	3.61	3.33	3.12	2.86	2.55	2.29	2.04
4.0	4.0	3.81	3.54	3.20	2.86	2.56	2.29
5.0	4.31	4.07	3.84	3.45	3.07	2.75	2.50
$\Gamma_{\max} \times 10^5$, моль/г	6.25	6.10	6.10	5.0	4.44	4.13	3.75
$B \times 10^3$, моль/г	2.1	2.4	2.6	2.3	2.3	2.3	2.4

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЕЛИЧИНУ УДЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ И ПОРЯДОК СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ПО ИОНАМ РЕАГЕНТОВ

Влияние pH. Систематическое изучение влияния pH раствора на скорость растворения магнетита в растворах НЛ показало, что эта зависимость проходит через максимум при $\text{pH} \sim 1.5 \pm 0.2$. Как видно из рис. 4, при этом наблюдается изменение порядка скорости растворения по ионам водорода от +0.5 до -0.5 с ростом pH. Максимум скорости растворения коррелирует с зависимостью доли распределения адсорбированного иона водорода на поверхности магнетита и с концентрацией ионов H_4L^- или протонированного комплекса ионов железа(II) с НЛ [4–6].

Зависимость удельной скорости растворения W_g от концентрации ионов водорода и H_4L^- описывается уравнением:

$$W_g = W_{g \max} \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a1}} \right) \left(\frac{[\text{H}_4\text{L}^-]}{[\text{H}_4\text{L}^-] + K_{a2}} \right), \quad (4)$$

где $W_{g \max} = 1.078 \text{ мин}^{-1}$, $K_{a1} = 1 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$, $K_{a2} = 0.058 \text{ моль/л}$ (при $[\text{HL}] = 0.1 \text{ моль/л}$) – кинетические постоянные, $[\text{H}^+]$ и $[\text{H}_4\text{L}^-]$ – концентрация ионов в растворе.

Применимость уравнения (4) подтверждают построением кинетических данных в координатах $1/W_g - 1/[\text{H}^+]$ при $[\text{HL}] = \text{const}$ и $1/W_g - 1/[\text{HL}]$ при $\text{pH} = \text{const}$.

Зависимость W_g от $[\text{H}^+]$ и концентраций протонированных ионов Fe(II) может быть записана в виде:

$$W_g = W_{g \max} \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a1}} \right) \left(\frac{[\text{Fe}_i^{\text{II}} \cdot \text{H}_j\text{L}_k]}{[\text{Fe}_i^{\text{II}} \cdot \text{H}_j\text{L}_k] + K_{a2}} \right), \quad (5)$$

где $W_{g \max} = 1 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$; $K_{a1} = 1 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, $K_{a2} = 1 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, $[\text{Fe}_i^{\text{II}} \cdot \text{H}_j\text{L}_k]$ – концентрация ионов железа(II) в растворе.

Представляет интерес определить, какие частицы ускоряют процесс растворения: ионы $[\text{H}_4\text{L}^-]$ или $[\text{Fe}_i^{\text{II}} \cdot \text{H}_j\text{L}_k]$, находящиеся в растворе. Эмпирические уравнения (4) и (5) эквивалентны изотермам адсорбции Ленгмюра. Наши данные позволяют определить значения эмпирических постоянных $W_{g \max}$, K_{a1} , K_{a2} .

Влияние концентрации ионов H_4L^- . Как видно из рис. 5, с ростом концентрации ионов НЛ скорость растворения магнетита увеличивается. Порядок скорости растворения по ионам H_4L^- равен 0.6. Экспериментальные кинетические постоянные определяются в координатах: $\lg W_g - \lg [\text{H}_4\text{L}^-]$

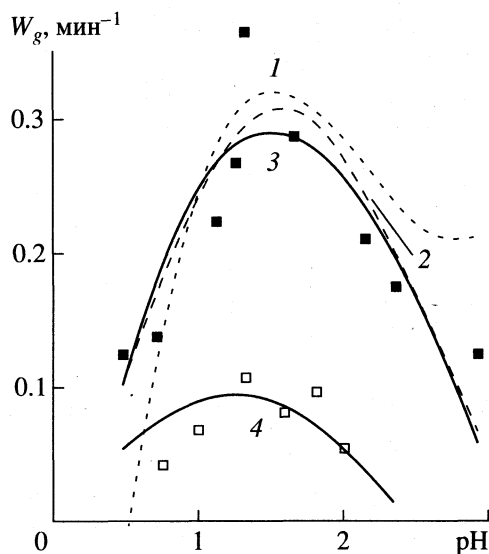


Рис. 4. Зависимости удельной скорости растворения магнетита от pH при 333 К и $[\text{HL}] = 0.1$ (1–3) и 0.01 моль/л (4). Точки – экспериментальные данные. Линии – графическое решение уравнений: 2, 4 – уравнения (4), 3 – (9), 1 – (12) со следующими параметрами:

Линия	1	2	3	4
$W_0, \text{мин}^{-1}$	0.49	1.08	0.76	0.94
K_{a1}	13.8	0.01	0.02	0.03
K_{a2}	15	0.06	0.04	0.02

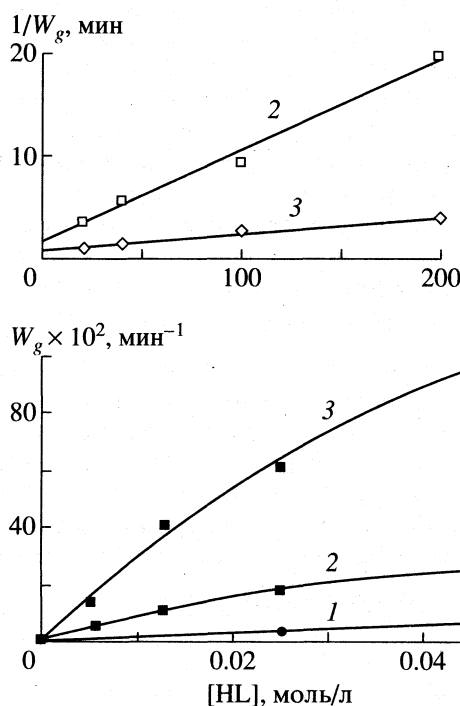


Рис. 5. Зависимости удельной скорости растворения магнетита от концентрации $[\text{HL}]$ при 333 К и различных значениях pH: 1 – 2.92, 2 – 2.0, 3 – 1.32 и их линейные анаморфозы.

Таблица 4. Зависимость величины электрокинетического потенциала $\text{Fe}_3\text{O}_4(\xi)$ от pH

pH	ξ , мВ	pH	ξ , мВ	pH	ξ , мВ
4.20	50.4	6.07	19.0	7.60	-19.6
4.45	49.9	6.28	4.5	7.95	-27.3
4.8	44.5	6.77	-3.0	8.50	-30.1
5.63	39.1	6.96	-16.1		

Примечание. Концентрация фонового электролита KNO_3 составляет 10^{-3} моль/л.

или $1/W_g - 1/[\text{HL}]$ и $1/W_g - 1/[\text{Fe}_i^{\text{II}} \cdot \text{H}_j\text{L}_k]$, что указывает на применимость уравнений (4) и (5).

Влияние температуры. Изучение кинетики растворения магнетита в кислых растворах различного состава в интервале температур от 293 до 353 К показало, что энергия активации растворения достаточно высока и составляет 66 кДж/моль. Последнее позволяет судить о том, что процесс растворения лимитируется кинетическими, а не

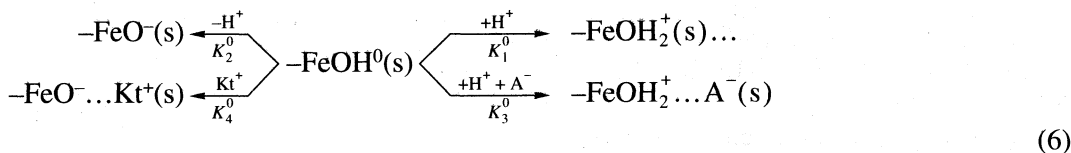
диффузионными процессами как в растворе, так и в твердой фазе [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [1, 7, 9] было предположено, что растворение оксидов происходит по активным центрам, которые возникают на поверхности за счет адсорбции ионов H^+ и комплексообразующих ионов. Рассмотрим основные закономерности этих явлений.

Адсорбция ионов водорода. Особенности растворения магнетита могут быть объяснены с использованием представлений о строении двойного электрического слоя на границе оксид-раствор [15, 16].

Согласно теории связанных мест [17], при контакте оксида с раствором электролита на межфазной границе происходит образование поверхностных ассоциатов (поверхностных состояний) — $\text{FeOH}_2^+(s)$, $-\text{FeOH}^+ \dots \text{A}^-(s)$, $-\text{FeO}^-(s)$, $-\text{FeO}^- \dots \text{Kt}^+(s)$ и устанавливаются равновесия



Наличие равновесий (6) на межфазной границе подтверждается изучением поверхности оксидов железа различными методами: ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, (РФЭС), потенциометрического титрования, а также измерением зависимости ξ (электрокинетического потенциала) от pH [3–5]. Нами экспериментально проанализирована зависимость ξ от pH при движении частиц магнетита в электрическом поле. Было найдено, что величина ξ изменяет знак с плюса на минус при $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = \text{pH}_0 = 6.7$ [18].

Анализ данных табл. 4 показывает, что на поверхности магнетита имеются центры, на которых происходит адсорбция или десорбция ионов водорода с использованием $\xi(\text{pH})$ нами по методике, описанной в [18], было найдено, что границу раздела фаз оксид – электролит можно охарактеризовать четырьмя константами равновесия $\text{pK}_1^0 = 4.40$, $\text{pK}_2^0 = 8.90$, $\text{pK}_3^0 = 6.33$, $\text{pK}_4^0 = 7.01$ и $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 6.7$.

Используя полученные значения констант (K_i^0), мы рассчитали концентрации активных центров растворения на поверхности магнетита по методике [3]. Для этого использовали следующую систему уравнений:

$$K_1 = K_1^0 \exp \frac{E_0 F}{RT},$$

$$K_2 = K_2^0 \exp \frac{E_0 F}{RT},$$

$$K_3 = K_3^0 \exp \frac{(E_0 - \psi_1) F}{RT},$$

$$K_4 = K_4^0 \exp \frac{(E_0 - \psi_1) F}{RT}.$$

Значения концентраций поверхностных частиц принимали равными:

$$[-\text{FeOH}_2^+(s)] = N_s K_3 [\text{H}^+]^2 / B,$$

$$[-\text{FeO}^-(s)] = N_s K_3 K_2 K_1 / B,$$

$$[-\text{FeOH}_2^+ \dots \text{A}^-(s)] = N_s K_1 [\text{H}^+]^2 c / B,$$

$$[-\text{FeO}^- \dots \text{Kt}^+(s)] = N_s K_4 K_3 K_1 c / B,$$

$$[-\text{FeOH}(s)] = N_s K_1 K_2 [\text{H}^+] / B,$$

где $B = K_3[H^+]^2 + K_3K_2K_1 + K_1[H^+]^2c + K_4K_3K_1c + K_1K_2[H^+]$, $N_s = [-FeOH_2^+(s)] + [-FeOH_2^+ \dots A^-(s)] + [-FeO^-(s)] + [-FeO^+ \dots Kt^+(s)] + [-FeOH(s)]$;

Величины зарядов:

$$q = F\{[-FeOH_2^+(s)] + [-FeOH_2^+ \dots A^-(s)] - [-FeO^-(s)] + [-FeO^+ \dots Kt^+(s)]\};$$

$$q_1 = F[-FeO^+ \dots Kt^+(s)] - [-FeOH_2^+ \dots A^-(s)];$$

$$q_2 = F[-FeO^-(s)] - [-FeOH_2^+(s)];$$

$$q + q_1 + q_2 = 0.$$

Зависимости потенциалов от зарядов имели вид:

$$E_0 = (E_0 - \psi_1) + (\psi_1 - \psi_2) + \psi_2 = q/K_{01} - q_2/K_{12} + \psi_2;$$

$$\psi_2 = (2RT/F) \operatorname{arsh}[(q_2/2A)c];$$

$$A = 5.86 \times 10^{-7} \text{ Кл см}^{-2} \text{ л}^{0.5} \text{ моль}^{-0.5}.$$

При расчете вводятся следующие постоянные: $N_s = 98.5 \times 10^{-4} \text{ Кл/см}^2$, $K_{01} = 160 \times 10^{-6} \text{ Ф/см}^2$, $K_{12} = 20 \times 10^{-6} \text{ Ф/см}^2$ [15, 16]. При заданных значениях pH и c (концентрация фоновой электролита) получают: E_0 , ψ_1 , ψ_2 – скачки потенциалов между различными плоскостями Гельмгольца, q , q_1 , q_2 – заряды на различных плоскостях Гельмгольца, $[-FeOH_2^+(s)]$, $[-FeO^-(s)]$, $[-FeOH_2^+ \dots A^-(s)]$, $[-FeOH(s)]$ и $[-FeO^+ \dots Kt^+(s)]$ – концентрации адсорбированных форм.

Система уравнений решается методом оптимизации Пауэлла и рассчитываются основные параметры ДЭС [19].

Результаты расчета распределения частиц на поверхности магнетита в зависимости от pH представлены на рис. 6. Таким образом, согласно нашим представлениям, в кислых растворах на поверхности оксида в качестве активных центров растворения выступают частицы $[-FeOH_2^+(s)]$ и $[-FeOH_2^+ \dots A^-(s)]$ (см. рис. 6), которые рассматриваются как промежуточные соединения в процессе растворения. При этом предполагается, что точки обмена для равновесия (7)–(10) значительно выше, чем скорость растворения оксида W_g , а концентрации $[-FeOH_2^+(s)]$ и $[-FeOH_2^+ \dots A^-(s)]$ являются квазиравновесными. Из проведенных расчетов и экспериментальных данных по адсорбции следует, что процесс начинается с центров, на которых происходят растворение и адсорбция ионов H_4L^- . Концентрация таких центров зависит от

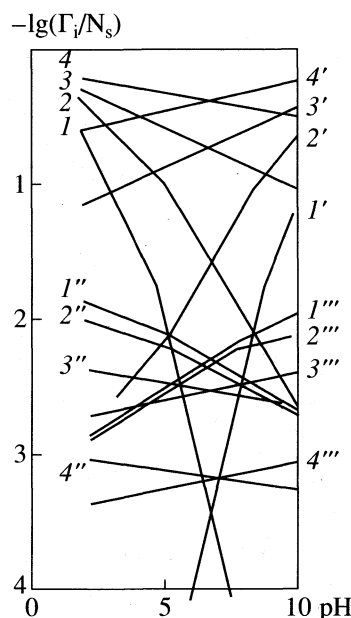


Рис. 6. Зависимости логарифма доли различных форм поверхностных соединений магнетита от pH при различных концентрациях фоновой электролита KCl: 1 – 0.001, 2 – 0.01, 3 – 0.1, 4 – 1.0 моль/л; 1–4 – $[-FeOH_2^+ \dots A^-(s)]$, 1'–4' – $[-FeO^+ \dots Kt^+(s)]$, 1''–4'' – $[-FeOH_2^+(s)]$, 1'''–4''' – $[-FeO^-(s)]$.

pH и концентрации фоновой электролита (c_4) и определяется уравнением

$$\Gamma_H \approx N_s \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}} \right),$$

где K_{a1} – постоянная равновесия, равная $[H_0^+]/K_1^0$.

Экспериментальное изучение адсорбции HL на магнетите. Основные результаты по анализу адсорбционных данных представлены на рис. 2, 7 и в табл. 2. Из анализа рис. 2 и 7 следует, что адсорбция ионов H_4L^- растет с увеличением pH и концентрации HL. Как видно из рис. 7, адсорбция ионов подчиняется изотерме Ленгмюра

$$\Gamma_H = \Gamma_{\max} [HL] / ([HL] + B).$$

Значение постоянных $\Gamma_{\max}$ и B приведены в табл. 3.

Из уравнения зависимости адсорбции HL и распределения ее ионов в растворе от pH следует, что адсорбция в области pH = 1.5–2 определяется однозарядным ионом H_4L^- . (Распределение ионов H_4L^- было рассчитано с использованием следующих констант диссоциации HL: $pK_1 = 11.13$, $pK_2 = 10.29$, $pK_3 = 7.28$, $pK_4 = 4.3$, $pK_5 = 1.7$.)

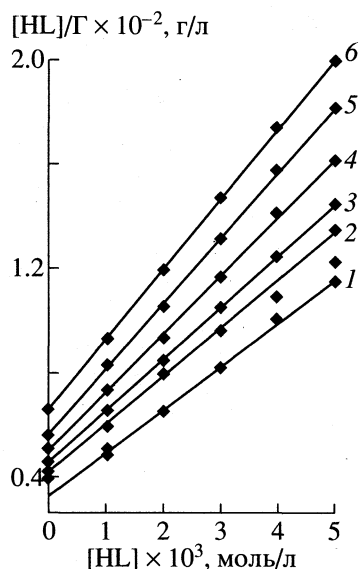
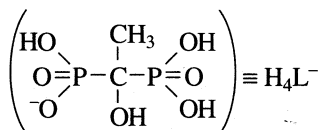


Рис. 7. Зависимости $[HL]/\Gamma$ от $[HL]$ при адсорбции HL и различных значениях pH: 1 – 1.5, 2 – 2.0, 3 – 2.5, 4 – 3.0, 5 – 4.0, 6 – 5.0.

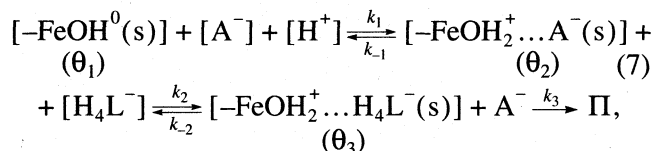
Из адсорбционных исследований следует, что адсорбируется на магнетите в основном ион



Идентификация механизма растворения магнетита в растворах HL. Из анализа данных по влиянию pH, концентрации HL следует, что ускорение растворения магнетита может быть связано как с адсорбцией ионов H^+ и H_4L^- , так и при стационарном режиме с адсорбцией протонированных комплексов Fe(II) HL . Нами проводится сравнение двух механизмов растворения.

СХЕМА МЕХАНИЗМА АДсорбЦИОННОГО ВЛИЯНИЯ ИОНА H_4L^-

Если активирующей добавкой является ион H_4L^- , то процесс растворения можно представить схемой, предложенной в [1]:



где θ_1 – степень покрытия поверхности оксида частицами $[-\text{FeOH}^0(\text{s})]$, а θ_2 – комплексами типа $[-\text{FeOH}_2^+ \dots \text{A}^-(\text{s})]$ и θ_3 – $[-\text{FeOH}_2^+ \dots \text{H}_4\text{L}^-(\text{s})]$, A^- – анион фоновой кислоты, П – продукты растворения. Лимитирующей стадией в этом процессе

является переход промежуточного комплекса $\text{FeOH}_2^+ \dots \text{H}_4\text{L}^-(\text{s})$ поверхности твердой фазы в раствор, скорость которой равна

$$W_g = k_3 \theta_3. \quad (8)$$

Используя метод кинетического анализа уравнения реакции (7), описанный в [1], найдем выражение

$$W_g = W_{g \max} [\text{H}^+][\text{H}_4\text{L}^-] / ([\text{H}^+][\text{H}_4\text{L}^-] + K_{a1}[\text{H}_4\text{L}^-] + K_{a2}[\text{H}^+][\text{A}^-] + K_{a1}K_{a2}), \quad (9)$$

где $W_{g \max} = k_3 \theta$, которое тождественно эмпирическому уравнению (4), если $K_{a1}K_{a2} < 10^{-4}$.

Из уравнения (9) следует, что при высоких концентрациях кислот ($[\text{H}^+][\text{A}^-] \gg K_{a2}$) скорость растворения оксидов должна приближаться к величине $W_{g \max}$, а при низких концентрациях ($[\text{H}^+][\text{A}^-] \ll K_{a1}$) скорость растворения будет линейно зависеть от $[\text{H}^+]$.

Для анализа экспериментальных данных по кинетике растворения оксидов железа лучше использовать преобразованное уравнение (8):

$$\frac{1}{W_g} \approx \frac{1}{W_g^0} + \frac{K_{a2}}{W_g^0} \frac{1}{[\text{H}^+][\text{H}_4\text{L}^-]}. \quad (10)$$

На рис. 4 представлено графическое решение уравнения (8) в виде линии. Из сравнения экспериментальных данных (точки) и предлагаемой модели следует, что максимум скорости растворения можно связывать с адсорбцией ионов $[\text{H}_4\text{L}^-]$. Однако в ряде работ было показано, что адсорбция многоцентровых хелатов может замедлять скорость растворения оксидов [7, 8].

СХЕМА МЕХАНИЗМА АДсорбЦИОННОГО ВЛИЯНИЯ ПРОТОНИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА FeHL^{2-}

Предложенная схема (7) дает возможность объяснить порядок по ионам водорода, по ионам H_4L^- , и связать максимум скорости растворения, приходящийся на pH 1.5 с адсорбцией ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{H}_4\text{L}^-]$. Но данный подход не позволяет объяснить ускоряющего действия промежуточных продуктов протонированных комплексонатов железа(II) и блокировочный механизм влияния HL. Это обязывает искать другие кинетические пути процесса растворения магнетита. Детальный анализ раз-

и H_4L^- . Таким образом, предложенная схема растворения магнетита в HL позволяет объяснить влияние большого числа экспериментальных данных и предсказать уменьшение скорости растворения с ростом концентрации H_4L^- при $[\text{FeHL}^{2-}] = \text{const}$. Экспериментальный рост скорости растворения связан с образованием промежуточных ионов FeHL^{2-} . Из этого следует важный практический вывод – растворять оксиды железа необходимо не в HL , а в комплексонатах Fe(II) , поддерживая постоянное значение $\text{pH} = 1.5 \pm 0.2$ добавками HCl .

Проведенное экспериментальное сопоставление адсорбционных и кинетических закономерностей при растворении магнетита в HL показало, что скорость процесса увеличивается за счет адсорбции протонированных комплексов Fe(II) с HL .

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33-433).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кишкина Н.А., Горичев И.Г., Зайцев Б.Е. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4.
2. Дятлова Н.М., Горичев И.Г., Духанин В.С., Малов П.В. // Координац. химия. 1986. Т. 12. № 1. С. 3.
3. Горичев И.Г., Батраков В.В., Шаплыгин И.С. и др. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 10. С. 1203.
4. Горичев И.Г., Горшенева В.Ф., Киприянов Н.А., Ключников Н.Г. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 20. № 6. С. 1422.
5. Горичев И.Г., Духанин В.С., Киприянов Н.А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 5. С. 1341.
6. Дятлова Н.М., Горичев И.Г., Зайцев Б.Е., Михальченко Н.С. // Координац. химия. 1992. Т. 18. № 1. С. 75.
7. Батраков В.В., Горичев И.Г., Киприянов Н.А. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 444.
8. Горичев И.Г., Батраков В.В., Дорофеев М.В. // Там же. 1995. Т. 31. № 3. С. 292.
9. Blesa M.A., Maroto A.J.G. // J. Chem. Phys. 1986. V. 83. № 11/12. P. 757.
10. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 501 с.
11. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1971. 554 с.
12. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 360 с.
13. Шмидт Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. М.: Мир, 1985. 285 с.
14. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980. 324 с.
15. Regazzoni A.E., Blesa M.A., Maroto A.J.G. // J. Colloid. Interface Sci. 1983. V. 91. № 2. P. 560.
16. Blesa M.A., Figliolla N.M., Maroto A.J.G. // Ibid. 1984. V. 104. № 2. P. 410.
17. Davis J.A., Leckie J.O. // Ibid. 1980. V. 74. № 1. P. 32.
18. Горичев И.Г., Дорофеев М.В., Шаплыгин И.С., Батраков В.В. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 6. С. 795.
19. Банди Б. Методы оптимизации. М.: Радиосвязь, 1988. 123 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.183:532.133

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ САМОДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ САХАРИДОВ

© 1999 г. В. А. Севрюгин, В. Д. Скирда

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 09.04.98 г.

В терминах явления гидратации проведен анализ концентрационных зависимостей $D_{\text{Aq}}(c)$ коэффициентов самодиффузии молекул воды в водных растворах сахарозы и декстрана с молекулярной массой 40000. Показано, что экспоненциальная зависимость $D_{\text{Aq}}(c)$ в разбавленных растворах обусловливается взаимодействием молекулы воды с гидроксильными группами и атомами кислорода молекул сахаридов; при этом время “жизни” водородной связи τ_g в три раза больше корреляционного времени τ_0 трансляционной подвижности молекул в чистой воде.

Ранее в [1] при интерпретации результатов исследования методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля процессов протонного обмена в водных растворах сахарозы и декстрана были использованы концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды в этих растворах. При этом было высказано предположение о корреляции поведения концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии молекул воды и средних времен жизни протонов гидроксильных групп молекул сахаридов в этих растворах [1, 2]. Однако подробного обсуждения концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии не было. Такому обсуждению и посвящена данная работа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерение коэффициентов самодиффузии молекул воды в водных растворах сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) и декстрана ($[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$) с молекулярной массой 40000 проводили методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, максимальная величина градиента магнитного поля составляла $g = 216$ Тл/м. В [1] подробно обсуждалась методика и особенности диффузионного эксперимента в этих растворах. Основная особенность измерения коэффициентов самодиффузии в этих растворах связана с учетом процессов протонного обмена между молекулами воды и ОН-группами сахаридов. Коэффициенты самодиффузии молекул воды в исследуемых растворах определялись из диффузионных затуханий сигнала спинового эха, которые аппроксимировались выражениями вида [1]

$$\Psi(G, T) = P_{\text{Aq}}(T) \exp(-\gamma^2 G^2 D_{\text{Aq}} T) + P_{\text{Sh}}(T) \exp(-\gamma^2 G^2 D_{\text{Sh}} T) + \phi(T), \quad (1)$$

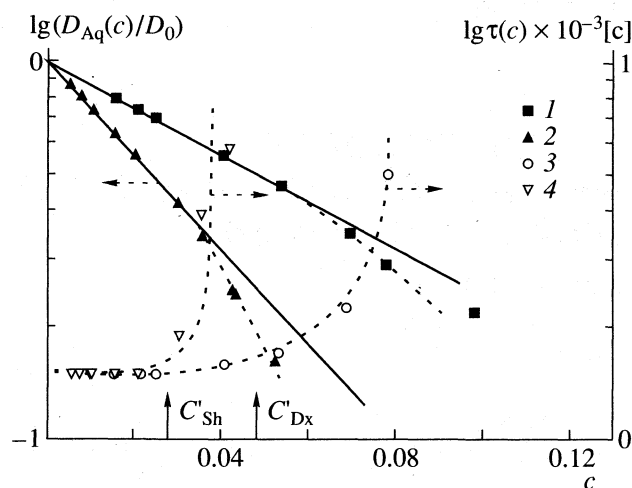
где $P_{\text{Aq}}(T)$ и $P_{\text{Sh}}(T)$ – относительные вклады протонов молекул воды и молекул сахараида; D_{Aq} и D_{Sh} – коэффициенты самодиффузии молекул воды и сахараида соответственно; γ – гиромагнитное отношение протона; $G = \delta g$ – действующее значение импульсного градиента магнитного поля длительностью δ и величиной g ; $\phi(T)$ – суммарный вклад в диффузионное затухание от протонов, изменившихся, по крайней мере один раз, за время T свое состояние. Наличие большого значения импульсного градиента магнитного поля g и использование специальных импульсных последовательностей [1] позволили в нашем эксперименте получать диффузионные затухания $\Psi(G, T)$ при временах диффузии T порядка характеристических времен обмена (10^{-3} с– 10^{-2} с), что позволило корректно учитывать обменный член $\phi(T)$ в разложении диффузионных затуханий на экспоненциальные компоненты в соответствии с выражением (1).

На рисунке представлены полученные нами концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии $D_{\text{Aq}}(c)$ молекул воды в растворах сахарозы и декстрана при температуре 303 К. В качестве концентраций c выбрана величина, обратная числу молекул воды, приходящихся на одну молекулу сахарозы или на одно мономерное звено декстрана.

Как видим, на представленных концентрационных зависимостях $D_{\text{Aq}}(c)$ можно выделить области концентраций $c < c'$, в которых они аппроксимируются экспоненциальными зависимостями вида

$$D_{\text{Aq}}(c) = D_0 \exp(K_g c), \quad (2)$$

где D_0 – коэффициент самодиффузии в чистой воде, а K_g – безразмерный параметр. Сплошными линиями на рисунке представлены аппроксимации зависимостей $D_{\text{Aq}}(c)$, в соответствии с выра-



Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды в водных растворах декстрана (1) и сахарозы (2) при температуре 303 К, а также зависимости среднего времени жизни протонов гидроксильных групп декстрана (3) и сахарозы (4) в их водных растворах.

жением (2), при K_g , равном -28 для растворов сахарозы и -14 для растворов декстрана. Кроме этого, на этом же рисунке представлены обсуждаемые в [1] концентрационные зависимости $\bar{\tau}(c)$ среднего времени жизни протонов гидроксильных групп сахаридов в этих растворах.

Концентрационные зависимости $D_{Aq}(c)$ – качественная модель. Особенностью рассматриваемых нами растворов сахаридов является наличие сильного взаимодействия посредством водородных связей молекул воды с молекулами сахарозы и декстрана. Проявление такого взаимодействия, по-видимому, можно обсуждать в терминах явлений гидратации аналогично тому, как это было сделано при обсуждении явлений гидратации в водных растворах электролитов [3].

Полагая, что коэффициент самодиффузии молекул растворителя в растворе подчиняется соотношению Эйнштейна

$$D_s(c) = l^2/6\tau, \quad (3)$$

где l – корреляционная величина трансляционного перемещения молекулы за характерное корреляционное время τ , среднеквадратичное перемещение $\langle L^2(c) \rangle$ молекул растворителя в растворе с концентрацией c за некоторое время t можно определить выражением

$$\langle L^2(c) \rangle = l_c^2(c)[t/t_c(c)]. \quad (4)$$

В этом выражении $l_c^2(c)$ – среднеквадратичное смещение молекул растворителя между двумя последовательными взаимодействиями с частицами растворенной компоненты, а $t_c(c)$ – характерное время такого перемещения. В качестве гипотети-

ческого раствора можно рассмотреть “раствор”, в котором в качестве “растворенной компоненты” выступают некоторые случайно распределенные в пространстве, последовательно проиндексированные положения молекулы растворителя. В этом случае выражение (3) приобретает вид

$$\langle L^2(c) \rangle/t = l_c^2(c)/t_c(c) = l_0^2(c)/t_0(c) = D_0, \quad (5)$$

где D_0 – коэффициент самодиффузии в чистом растворителе. В связи с этим очевидно, что для реального раствора концентрационная зависимость величин $l_c^2(c)$ и $t_c(c)$ в (4) должна определяться не только распределением растворенной компоненты в растворе, но и особенностями взаимодействий молекул растворителя и растворенной компоненты.

Для характеристики взаимодействий молекул растворителя с растворенной компонентой введем функцию $\lambda(kc)$, в которой k – параметр этого взаимодействия. При этом выражение (4) запишем в виде

$$\langle L^2(c) \rangle/t = [l_0^2(c)/t_0(c)]\lambda(kc), \quad (6)$$

или

$$D_s(c) = D_0\lambda(kc). \quad (7)$$

Очевидно, выражения (5) и (6) будут согласованы, если положить, что при $k=0$ или при $c=0$ значение $\lambda(kc)$ равно единице. Другим свойством функции $\lambda(kc)$ является то, что если не накладывать каких-либо ограничений на величину k , значение $\lambda(kc)$ может принимать любые положительные значения при возрастании c . Этим свойствам удовлетворяет показательный вид функции $\lambda(kc) = \exp(kc)$ и выражение (7) в окончательном виде запишется как

$$D_s(c) = D_0 \exp(kc). \quad (8)$$

Заметим, что параметр k может быть как меньше, так и больше нуля. Кроме этого, при $|kc| \ll 1$ функция $\lambda(kc)$ может быть представлена в линейной форме вида $1 + kc$, что позволяет определить явный вид параметра k из модели взаимодействия молекул растворителя с растворенной компонентой в предельно разбавленном растворе.

В общем случае многокомпонентного раствора с различными типами взаимодействия молекул растворителя с молекулами растворенных компонент выражение (8) запишется в виде

$$D_s(c) = D_0 \exp \left[\sum_i \sum_j k_{ij} c_{ij} \right], \quad (9)$$

где индексы i и j относятся к компонентам раствора и типам взаимодействия соответственно.

Следует подчеркнуть, что проведенные рассуждения и выражения (8) и (9) могут быть спра-

ведливы только для разбавленных растворов, в которых имеет смысл диффузионное перемещение $l_0^2(c)$ молекул растворителя между последовательными взаимодействиями с растворенными компонентами раствора. В [4] выражение (9) на примере смесей водных растворов 1–1-электролитов было подтверждено экспериментально.

Гидратационный параметр K_g в растворах сахаридов. Как уже отмечалось, особенностью сахаридов является наличие в их молекулах гидратационных центров. Этими центрами являются гидроксильные группы и атомы кислорода. Логично полагать, что взаимодействием молекул воды с этими гидратационными центрами и обуславливается концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии молекул воды в растворах сахаридов.

Пусть среднее время “жизни” водородной связи молекулы воды с гидроксильными группами и атомами кислорода – τ_g , а характерное время трансляционной подвижности молекул воды в структуре чистой воды – τ_0 . Если при некоторой концентрации раствора вероятность молекуле воды оказаться связанной с центром гидратации – p , то зависимость от концентрации среднего характеристического времени $\langle \tau \rangle$ трансляционной подвижности молекул воды в растворе можно определить выражением

$$1/\langle \tau \rangle = (1/\tau_0)[1 + (\tau_0/\tau_g - 1)p]. \quad (10)$$

Принимая, что характеристическая величина трансляционного перемещения молекулы воды в любом состоянии равна l_0 для концентрационной зависимости коэффициента самодиффузии молекул воды в растворе в соответствии с (10) получим

$$D_{Aq}(c) = (l_0^2/\tau_0)[1 + (\tau_0/\tau_g - 1)p]. \quad (11)$$

Для определения вероятности p сделаем предположение, основанное на результатах исследования самодиффузии ионов в растворах электролитов [5], что обновление первой и второй гидратной оболочки гидратационного центра происходит одновременно. Это означает, что как для первой, так и для второй гидратной оболочки характеристическое время трансляционного перемещения будет τ_g . Вводя вероятности p_1 и p_2 обнаружить молекулу воды раствора в первой и второй гидратной оболочках, выражение (11) можно записать в виде

$$D_{Aq}(c) = (l_0^2/\tau_0)[1 + (\tau_0/\tau_g - 1)(p_1 + p_2)]. \quad (12)$$

Величины вероятностей p_1 и p_2 для предельно разбавленного раствора можно представить выражением

$$p_{1(2)} = (z_{OH\ 1(2)}n_{OH} + z_{O\ 1(2)}n_O)(N_S/N_{Aq}), \quad (13)$$

где $z_{OH\ 1(2)}$ и $z_{O\ 1(2)}$ – количество молекул воды первой (второй) гидратных оболочек гидроксильной

группы и атома кислорода соответственно; n_{OH} – количество гидроксильных групп, а n_O – атомов кислорода в молекуле сахарозы или в мономерном звене декстрана; величина N_{Aq}/N_S – число молекул воды раствора, приходящихся на молекулу сахарозы или мономерное звено декстрана. В соответствии с (11)–(13) и учитывая, что (11) есть линейная аппроксимация экспоненциальной зависимости при $N_S/N_{Aq} \ll 1$, окончательно можно записать

$$D_{Aq}(c) = D_0 \exp \sum_{1(2)} [(\tau_0/\tau_g - 1) \times (z_{OH\ 1(2)}n_{OH} + z_{O\ 1(2)}n_O)(N_S/N_{Aq})]. \quad (14)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выражение (14) будет удовлетворять аппроксимации (2) экспериментально полученных концентрационных зависимостей при величине

$$K_g = (\tau_0/\tau_g - 1)[(z_{OH\ 1} + z_{OH\ 2})n_{OH} + (z_{O\ 1} + z_{O\ 2})n_O],$$

равной –28 для растворов сахарозы и –14 для растворов декстрана. Принимая $z_{OH\ 1} = 1$, $z_{O\ 1} = 2$ [6], а n_{OH} и n_O равными 8 и 3 для молекул сахарозы, и 3 и 2 для мономерных звеньев декстрана, и воспользовавшись тем, что для гидратных оболочек молекул воды выполняется соотношение $z_2 = 2z_1$, величины K_g определятся выражениями $K_{gSh} = 42(\tau_0/\tau_g - 1)$ для растворов сахарозы, и $K_{gDx} = 21(\tau_0/\tau_g - 1)$ для растворов декстрана. Сравнивая эти величины с соответствующими экспериментально найденными значениями $K_{gSh} = -28$ и $K_{gDx} = -14$, получим как для растворов сахарозы, так и для растворов декстрана $\tau_0/\tau_g = 0.33$ или $\tau_g = 3\tau_0$. Полученное значение τ_g хорошо согласуется с известными оценками этой величины [7].

В [3] было введено понятие “концентрация свободной гидратации” как граничной концентрации c' разбавленных растворов. Ее величина определяется числами первой и второй гидратной оболочки гидратационного центра $c' = (z_1 + z_2)^{-1}$. Воспользовавшись значениями чисел гидратации и тем, что для исследуемых растворов сахарозы и декстрана $c' = [(z_{OH\ 1} + z_{OH\ 2})n_{OH} + (z_{O\ 1} + z_{O\ 2})n_O]^{-1}$, получим значения концентраций $c'_{Sh} = 0.024$ и $c'_{Dx} = 0.048$, которые отмечены на рисунке стрелками и соответствуют экспериментально наблюдаемым граничным концентрациям разбавленных растворов.

В [1, 2] при обсуждении корреляции поведения концентрационных зависимостей $D_{Aq}(c)$ и $\bar{\tau}(c)$ в разбавленных растворах сахарозы и декстрана подчеркивалось, что отмечаемая в эксперименте

корреляция дает основание предположить существование функциональной связи между характеристическими временами $\bar{\tau}$ протонного обмена и τ_g жизни водородной связи. Действительно, воспользовавшись полученной нами оценкой величины $\tau_g = 3\tau_0$, значением $\bar{\tau}$ [1], равным для разбавленных растворов 1.5×10^{-3} с, и значением характерного времени протонного обмена в чистой воде $\bar{\tau}_0 = 3.8 \times 10^{-4}$ с [8], получим величины отношений $\tau_g/\tau_0 = 3$ и $\bar{\tau}/\tau_0 = 4$. Близость значений этих величин позволяет полагать, что функция, связывающая величины $\bar{\tau}$ и τ_g , в условиях “свободного” обмена не является сильной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-32668а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Севрюгин В.А., Скирда В.Д., Скирда М.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 873.
2. Севрюгин В.А., Скирда В.Д. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Йошкар-Ола, Изд-во МарГТУ, 1997. Ч. 1. С. 95.
3. Севрюгин В.А., Загайнов В.М., Каширин Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1412.
4. Загайнов В.М., Алексеева С.И., Севрюгин В.А. // Структура и динамика молекулярных систем. Йошкар-Ола; М.; Казань: Изд-во МарГТУ, 1997. Ч. 3. С. 14.
5. Севрюгин В.А., Загайнов В.М., Буданов А.Р., Журавлева Н.Е. // Там же. С. 23.
6. Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев: Наук. думка, 1988. С. 204.
7. Lamb W.J., Brown D.R., Jones J. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 25. P. 3885.
8. Teixeira J., Bellissent-Funel M.-C., Chen S.H., Dianoux A.J. // Phys. Rev. 1985. V. 31A. № 3. P. 1913.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.212

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИСТЕМЫ HCl-ВОДА С ОЗОНОМ

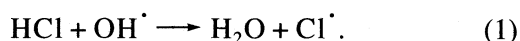
© 1999 г. Т. В. Ягодковская, А. Р. Громов, А. В. Зосимов, В. В. Лунин

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

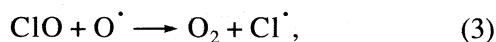
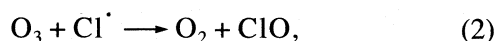
Поступила в редакцию 15.06.98 г.

Показано, что при 77–273 К замороженный раствор HCl взаимодействует с озоном с образованием оксидов хлора различного состава (чистый лед при контакте с озоном в этом же интервале температур не вызывает разложения озона). Приведены результаты анализа ИК-спектров поглощения продуктов реакции замороженного раствора HCl с озоном в интервале температур 77–273 К.

Разрушение и формирование озонового слоя в стратосфере – одна из важнейших современных проблем в химии атмосферы. В ряде работ [1–4] высказывается предположение, что уменьшение концентрации озона в озоновом слое связано с присутствием активного хлора, который образуется из молекул HCl и ClONO₂, всегда присутствующих в стратосфере. В монографии [1], систематизирующей результаты более ранних работ, рассматриваются различные пути образования и распада озона в стратосфере, приводятся данные об участии хлора в более чем 70 реакциях. Предполагается, что активный хлор взаимодействует с озоном с образованием при этом монооксида хлора, а источником активного хлора является распад молекул HCl под действием УФ-излучения Солнца или по реакции



В работе [2] указывается, что за счет циклических реакций может поддерживаться стационарная концентрация активного хлора по схеме



что приводит к разрушению озонового слоя Земли. По мнению автора этой работы, другими причинами распада озона являются изменение интенсивности солнечного излучения по сезонам и циркуляционные процессы в атмосфере. Наиболее полная информация о роли активного хлора в разрушении озонового слоя была получена на основании анализа состава атмосферы в области озоновой дыры над Антарктидой [3]. Среди других реакций авторы выделяют хлорный цикл разрушения озона на основании того, что по краям озоновой дыры концентрация ClO оказалась резко повышенной (в 300 раз по сравнению с ее значением в средних широтах). Высказывается гипотеза о роли циркуляционного вихря вокруг Юж-

ного полюса, удерживающего стратосферные массы льда, переохлажденной воды и HCl при понижении температуры от 203 до 183 К. Вследствие гетерогенного взаимодействия этих масс образуется активный хлор, который вступает в реакцию с озоном и образуется монооксид хлора. Представления о роли полярных стратосферных облаков в гетерогенном процессе образования активного в отношении разрушения озонового слоя хлора из молекул HCl и ClONO₂ разделяются автором [4]. При моделировании процессов, происходящих в стратосфере, была показана возможность образования активного хлора, участвующего в разложении озона [5].

Следует отметить, что в работах [6, 7] при моделировании гетерогенных процессов, протекающих на частицах льда стратосферных облаков, использовали реакцию водяного кластера $\text{X}(\text{H}_2\text{O})_n$, где $\text{X} = \text{H}^+, \text{OH}^-, \text{O}^-, \text{e}^-$, с молекулами HCl и ClONO₂, как источник активного хлора. Обобщая данные по низкотемпературным реакциям, авторы [8] пришли к заключению, что этот режим принципиально изменяет обычные механизмы реакций: усиливает комплексообразование, изменяет фазовые и структурные состояния системы, реакции протекают с низкими энергиями активации.

В литературных источниках нами не найдено прямого доказательства протекания гетерогенных процессов распада озона при его низкотемпературном взаимодействии с частицами льда и переохлажденной воды, содержащих растворенный HCl. Поэтому данная работа посвящена проверке изложенной выше гипотезы, изучению возможности окисления HCl в замороженном водном растворе озоном и роли льда в распаде озона при температурах, близких к температуре стратосферной зоны.

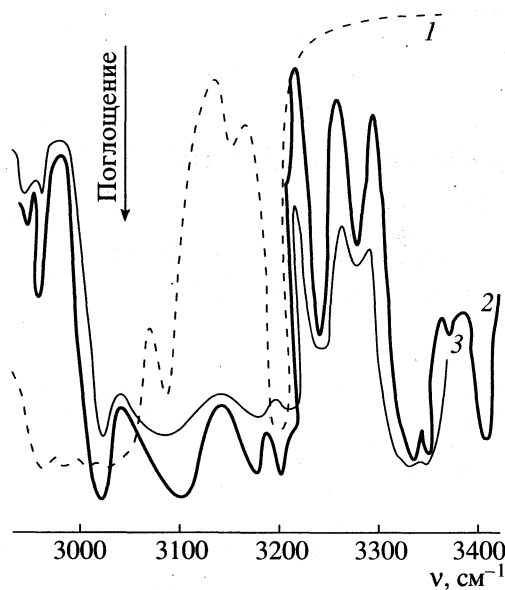


Рис. 1. ИК-спектры поглощения: 1 – чистый лед, 77 К; 2 – чистый лед, 173 К; 3 – система лед–озон, 173 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию взаимодействия озона с замороженным водным раствором HCl и чистым льдом изучали в интервале 77–273 К с использованием двух вакуумных электроразрядных установок, конструкция которых описана ранее [9, 10]. Основным узлом установок является разрядная трубка, обеспечивающая получение озона из плазмы тлеющего разряда в кислороде. Плазма вытягивалась из зоны разряда, озон конденсировался при 77 К в виде жидкой пленки. Лед и растворы HCl (2 и 20%) помещались в низкотемпературные ловушки или наносились на поверхность солевого стекла в случае спектрального анализа при температурах 77, 173, 193 К. Перед началом каждого опыта установка откачивалась до 10^{-4} мм рт. ст., затем озон при повышении температуры испарялся, давление в установке достигало 4–5 мм рт. ст., и он начинал контактировать с твердой поверхностью льда или замороженного раствора HCl. При анализе образцов методом ИК-спектроскопии использовалась низкотемпературная оптическая кювета, расположенная перед входной щелью спектрометра. Внутри оптической кюветы помещалось охлаждаемое солевое стекло, на котором конденсировались исследуемые образцы. Сама оптическая кювета являлась частью вакуумной установки. Спектры образцов регистрировали в области 600–2000 и 3000–3500 см^{-1} . Охлаждение образцов проводили с помощью жидкого азота и его смеси с *n*-пентаном.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первая серия опытов была проведена с целью качественной оценки возможности взаимодействия озона с поверхностью льда и твердой поверхностью замороженного раствора HCl при низких температурах. В этой серии опытов образцы воды и растворов HCl помещались в низкотемпературные ловушки, охлаждались до 77 К, вакуумная система откачивалась до 10^{-4} мм рт. ст. После этого в объем ловушки напускался газообразный озон при давлении 4–5 мм рт. ст. Озон при этом практически полностью конденсировался на поверхности твердых образцов и постепенно диффундировал в их объем, о чем можно было судить по движению синего слоя жидкого озона от поверхности в объем образца, как льда, так и растворов HCl. Такое состояние сохранялось до 173–193 К. В случае образцов льда при повышении температуры озон полностью переходил в газообразное состояние и его давление достигало исходного значения. Циклическое повышение и понижение температуры (77–273 К) приводило к тому, что давление достигало исходного значения, создаваемого газообразным озоном, а затем опять падало до 10^{-4} мм рт. ст. Этот результат показал, что в системе нет газообразного кислорода, поскольку он не конденсируется при 77 К, т.е. концентрация исходного озона составляет 100% и его разложения на чистом льде в условиях эксперимента не происходит.

При повышении температуры в случае экспериментов с замороженными растворами HCl образцы начинали заметно реагировать с озоном при повышении температуры до 193 К. Вначале наблюдалось некоторое увеличение давления в установке и постепенное исчезновение синего слоя жидкого озона, а затем давление падало до 10^{-4} мм рт. ст. и оставалось постоянным до 223 К. Цвет замороженного образца раствора HCl изменялся. На общем белом фоне появлялись отдельные желтые и коричневатожелтые пятна, а на дне низкотемпературной ловушки часто наблюдалось образование коричневатокрасного кольца вокруг густой бесцветной жидкости (выше 223 К). При 273 К давление в установке начинало резко расти и при 285 К достигало 7–10 мм рт. ст., цветные осадки исчезали, а на дне ловушки оставалась бесцветная жидкость. На основе приведенных выше результатов можно сделать вывод, что замороженный раствор HCl при температурах выше 193 К вступает в реакцию с озоном с образованием оксидов хлора различного состава [11–13]. Повторное понижение температуры до 193, 173, 77 К приводило к тому, что давление в установке опять достигало 10^{-4} мм рт. ст., а в ловушке происходила конденсация продуктов реакции, в которых наблюдались желтые пятна на белом фоне. Согласно [13], наблюдаемая окраска может быть обусловле-

на присутствием бесцветного в твердом состоянии соединения ClOClO_3 и желтого шестиоксида хлора Cl_2O_6 с ионной структурой ($\text{ClO}_2^+\text{ClO}_4^-$).

Для определения состава образующихся продуктов во второй серии опытов образцы анализировали с помощью ИК-спектроскопии. Анализ ИК-спектров льда указывал на то, что в зависимости от температуры реализуются две разные модификации льда, отличающиеся расположением молекул воды в решетке кристаллов льда и характером Н-связей (рис. 1, спектры 1 и 2). Интервал частот валентных колебаний ОН-связи и проявление межмолекулярных взаимодействий (смещение и расщепление полос поглощения) сохраняется для обеих модификаций льда, что согласуется с данными [14]. Контакт поверхности льда с озоном практически не влиял на спектр поглощения льда (рис. 1, спектр 3).

Результаты спектральных исследований продуктов взаимодействия замороженных растворов HCl с озоном в интервале 77–273 К приведены на рис. 2 и в таблице. Видно, что полученные спектры продуктов реакции отличаются от спектра исходного образца раствора HCl , льда и озона по интенсивности и появлению большого набора новых полос поглощения, которые можно приписать колебаниям связей, образовавшихся в результате взаимодействия раствора HCl с озоном уже при 77 К. Сравнение полученных частот с литературными данными позволило сделать их предварительное отнесение к колебаниям связей $\text{Cl}-\text{O}$ в молекулах различных оксидов хлора (см. таблицу). На основании результатов работ [6, 7, 12, 14–16] можно предположить, что твердая фаза наряду с оксидами хлора содержит в своем составе структуры H_3O^+ , $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}$, $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4$ и образуются слабые комплексы за счет Н-связей. При повышении температуры существенных изменений в характере спектров не происходит (рис. 2, спектры 4–6). В силу сказанного, отнесение наблюдаемых полос поглощения к индивидуальным оксидам хлора затруднено.

В область частот 600–850 cm^{-1} попадают колебания связи $\text{Cl}-\text{O}$ [13, 15], в этом же интервале лежат малоинтенсивные либрационные колебания льда [14, 17]. Резкое увеличение интенсивности полос поглощения в этой области спектра (рис. 2) после взаимодействия озона с замороженным раствором HCl позволяет отнести эти частоты к колебаниям образовавшейся связи $\text{Cl}-\text{O}$ в некоторых оксидах хлора, а не к либрационным колебаниям льда. При сравнении спектра поглощения озона (рис. 2, спектр 3) и спектров продуктов его взаимодействия с раствором HCl (рис. 2, спектры 4–6) видно, что при 77 К спектр озона исчезает. Появляется интенсивный спектр с набором новых полос поглощения. Близкие по значению полосы в

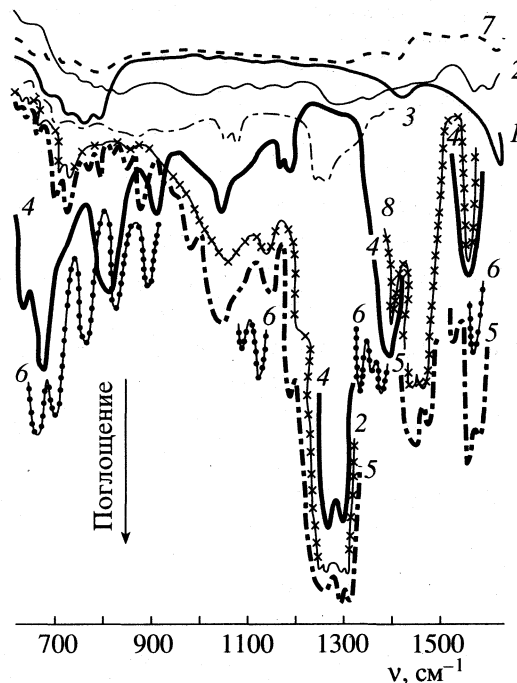


Рис. 2. ИК-спектры поглощения: 1 – чистый лед, 77 К; 2 – система HCl –вода, 77 К; 3 – озон, 77 К; 4 – система HCl – H_2O –озон, 77 К; 5 – система HCl – H_2O –озон, 173–193 К; 6 – система HCl – H_2O –озон, 273 К; 7 – система HCl – H_2O –озон, 285 К (газ, жидкость); 8 – повторное замораживание системы взаимодействия HCl – H_2O –озон, 77 К.

области 1015–1070 cm^{-1} появляются в этом интервале только при повышении температуры образца и не могут быть отнесены к колебаниям молекулы озона. Следовательно, жидкий озон реагирует с твердой поверхностью раствора HCl при 77 К. При 173–193 К озон переходит в газовую фазу, так как наблюдалось слабое повышение давления и его взаимодействие с замороженным раствором HCl продолжалось, поскольку давление в установке понижалось до 10^{-4} мм рт. ст. Дальнейшее повышение температуры до 273 К вновь приводит к появлению газовой фазы, давление в установке постепенно растет и при 285 К достигает постоянного значения 7–10 мм рт. ст. В спектре исчезают все интенсивные полосы поглощения и даже те, которые еще полностью сохранялись при 273 К (рис. 2, спектры 6 и 7). Это обстоятельство можно объяснить тем, что при 273 К жидкая фаза содержала некоторые оксиды хлора (или кислоты HClO_x), где также присутствует связь $\text{Cl}-\text{O}$. В газовой же фазе концентрация оксидов хлора достаточно мала за счет большого объема рабочей части установки и оптической кюветы, что и затруднило регистрацию спектров.

Повторное понижение температуры до 77 К вызывает полную конденсацию газовой фазы, давление в установке снижается до 10^{-4} мм рт. ст.,

ИК-спектры системы HCl (20%-ный замороженный раствор)–O₃

ν , см ⁻¹			Литературные данные [13–15, 18]	
77 К	173–193 К	273 К	Оксид	ν , см ⁻¹
995, 740, 710, 680	955, 710	925, 640	Cl ₂ O	977, 705, 671
1040, 1025, 965, 835	1060, 990, 840	925, 850, 825	ClO	1050–850, 970, 942
1200, 995, 740	1205, 995, 780, 750	1110, 780, 625	Cl ₂ O ₂ (димер)	1210, 995, 986, 780, 740
1260, 720, 690	1285, 1275, 1025, 780, 730, 690	780, 710, 695, 660	Cl ₂ O ₃	1280, 1015, 780, 735, 695
1260, 660, 648	1275–1265, 1040, 758, 640, 625	760, 660	Cl ₂ O ₄	1280, 1041, 752, 661, 652
1120, 955, 925	1150, 1120, 990	1110, 925	ClO ₂	1110.5
			(O–Cl–O)	943.2
1410–1390	1450	1470, 1410	ClO ₂ (Cl–O–O)	1441
925	890	–	Cl ₂ O ₆ ClO ₃ (ТВ)	977, 939
1300, 1265, 1040, 780, 710, 680	1300, 1260, 1060, 1030, 780, 695, 680	1280, 1200, 1070, 780, 710, 695, 680	Cl ₂ O ₇	1297, 1272, 1200, 1056, 1034, 785, 700, 695, 612
1150, 925	1120, 890	1110	ClO ₄ [–]	1119, 928
1170, 1155, 1070	1150, 1060	–	OH ₃ ⁺ Cl [–]	1170, 1150, 1060
1570	1690, 1570	1690–1615, 1560	OH ₃ ⁺	1750–1670

а спектр конденсата полностью совпадает со спектрами продуктов первичного взаимодействия озона с замороженным раствором HCl (рис. 2, спектры 4, 5, 8). Этот факт дает основание предположить, что полученные оксиды хлора достаточно устойчивы. По результатам спектрального анализа и качественным наблюдениям, в состав продуктов этого взаимодействия входит шестиоксид хлора, образование которого в присутствии озона более вероятно, также возможно образование структур ClOClO₃ и H₃O⁺ClO₄[–] [13, 15]. Следует отметить, что концентрация раствора HCl не оказывает заметного влияния на состав полученных образцов.

Таким образом, сравнение экспериментальных и литературных данных показало, что озон вступает в реакцию с замороженным раствором HCl [13–16, 18]. Эту реакцию озона можно объяснить взаимодействием озона с системой, состоящей из ионизированного комплекса льда, в состав которого входят гидраты HCl, что и облегчает данный процесс [11, 16, 19, 20].

Экспериментальные данные указывают, что низкотемпературная реакция озона с твердой системой HCl–H₂O протекает в широком интервале температур и приводит к образованию различ-

ных оксидов хлора, среди которых наиболее вероятны ClO₂, Cl₂O₄ и Cl₂O₆.

Полученные результаты не противоречат гипотезе об участии стратосферных полярных облаков в гетерогенном процессе разрушения озонового слоя Земли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров Э.А., Седунов И.С. Человек и стратосферный озон. Л.: Гидрометеиздат, 1979. 103 с.
2. Бримблкомб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
3. Данилов А.Д., Кароль И.Л. Атмосферный озон – сенсации и реальность. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 119 с.
4. Роун Ш. Озонный кризис. М.: Мир, 1993. 419 с.
5. Liang T. Chu, Ming-Taun Leu, Leon F. Keyser // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 7779.
6. Schindler T., Berg C., Niedner-Schatteburg G., Bondybey V.E. // Ibid. 1995. V. 99. P. 12 434.
7. Schindler T., Berg C., Niedner-Schatteburg G., Bondybey V.E. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 3998.
8. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Кримохимия. М.: Химия, 1978. 295 с.
9. Ягодновская Т.В., Некрасов Л.И. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 10. С. 2347.

10. Дадашова Е.А., Ягодковская Т.В., Харланов А.Н., Лунин В.В. // Там же. 1991. Т. 65. № 5. С. 1391.
11. Некрасов Б.В. Курс общей химии. М.: Госхимиздат, 1954. С. 130–143, 175–176, 237–246, 358, 365, 857.
12. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 856–865.
13. Никитин И.В. Химия кислородных соединений галогенов. М.: Наука, 1986. 103 с (Гл. 2).
14. Юхневич Г.В. Инфракрасные спектры воды. М.: Наука, 1973. С. 128, 130, 162.
15. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 11, 121, 125, 130–131.
16. Delzeit L., Rowland B., Paul Delvin J. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 10 312.
17. Bertie I.E., Whalley E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 1637.
18. Trainer M., Helten M., Knapska D. // Ibid. 1983. V. 79. P. 3648.
19. Уэлс А. Структурная неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1987. 693 с.
20. Banham S.F., Sodenn J.R., Horn A.B., Mc. Constr Martin R.S. // J. Vac. Sci. and Technol. A. 1996. V. 14. N 3. Pt 2. P. 1620–1626.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12.012:546.654'73'711'21

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФАЗ
В СИСТЕМАХ $\text{MeCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$)

© 1999 г. Е. А. Филонова*, В. А. Черепанов*, Н. А. Зайцева*, В. И. Воронин**

* Уральский государственный университет, Екатеринбург

** Российская академия наук, Уральское отделение, Институт физики металлов, Екатеринбург

Поступила в редакцию 08.04.98 г.

Изучены фазовые равновесия в системах $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ во всем интервале составов на воздухе при 1100°C. Установлено, что в системе $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ образуется фаза переменного состава в интервале $0.45 \leq x \leq 0.55$, индицированная на базе многослойной гексагональной ячейки. Соединения $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ и SrMnO_3 описаны как ромбическая и 4Н-структуры соответственно. В системе $\text{BaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ установлено образование двух фаз переменного состава в интервалах $0.15 \leq x \leq 0.30$, $0.40 \leq x \leq 0.55$ и соединения постоянного состава $\text{BaCo}_{0.275}\text{Mn}_{0.725}\text{O}_{3-\delta}$. Фазы, образующиеся в интервале составов $0.15 \leq x \leq 0.30$, индицированы на базе 10Н-структуры, а в интервале $0.40 \leq x \leq 0.55$ – на базе 12Н-структуры. Соединение состава $\text{BaCo}_{0.275}\text{Mn}_{0.725}\text{O}_{3-\delta}$ индицировано на базе 33R-ячейки. Соединения $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ и BaMnO_3 описаны как 12Н- и 2Н-структуры соответственно.

Возможности широкого варьирования физико-химических свойств сложноокисных соединений типа $\text{ABO}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), обусловленного способностью ионов 3d-переходных металлов частично изменять свою степень окисления, ставят задачи комплексного изучения кристаллической структуры, условий образования, областей стабильности, магнитных и электротранспортных свойств.

Соединения типа AMnO_3 и ACoO_3 ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) достаточно подробно описаны в литературе. Установлено, что образующийся на воздухе при 600–700°C стехиометричный оксид BaCoO_3 имеет двухслойную гексагональную (2Н) ячейку [1–4], изоструктурную полученному на воздухе при температурах ниже 1150°C оксиду 2Н- BaMnO_3 [5–7]. Повышение температуры синтеза (до 900°C) приводит к образованию оксида $\text{BaCoO}_{2.65}$, обладающего 12-слойной гексагональной (12Н) структурой [1]. При 1100°C получено соединение $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ ($0.24 \leq \delta \leq 0.52$), описываемое на базе ромбической перовскитной ячейки [4]. Набор различных фаз в системе $\text{BaMnO}_{3-\delta}$, полученных при возникновении кислородных вакансий, описан в [8, 9].

Также хорошо изученными являются сложные оксиды SrMnO_3 и $\text{SrCoO}_{3-\delta}$: согласно [10, 11], данные соединения на воздухе при температурах выше 1200°C обладают кубической перовскитной структурой, тогда как при меньших температурах SrMnO_3 (стехиометричен вплоть до 1036°C) имеет 4Н-гексагональную ячейку [10, 12], а $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ($0.48 \leq \delta \leq 0.6$) при $T > 900^\circ\text{C}$ кристаллизуется в структурном типе браунмиллерита [13].

Наряду с хорошо изученными граничными фазами ($x = 0.0$ и $x = 1.0$) соединения, образующиеся при замещении Co на Mn – $\text{MeCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$), исследованы гораздо меньше. Синтез соединений $\text{BaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ и $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ в атмосфере кислорода ($p(\text{O}_2) = 1400$ бар) был проведен в работе [14]: образцы $\text{BaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ были полностью индицированы на базе 2Н-структуры, описываемой пространственной группой (пр. гр.) $R\bar{6}_3/mmc$, а образцы $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ – на базе кубической перовскитной ячейки. Синтез образцов на воздухе при 1200°C, согласно [15], позволяет получить фазу постоянного состава $\text{SrCo}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и фазу переменного состава $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в интервале $0.45 \leq x < 0.60$. Фаза переменного состава была индицирована на базе 5Н-гексагональной ячейки при введении интегрирующего индекса j (положительного или отрицательного), необходимого, по мнению авторов, для полного описания фаз, являющихся несоразмерными вдоль оси c . Удовлетворительный анализ наблюдаемых рентгеновских рефлексов был достигнут использованием соотношения

$$1/d^2 = 4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + (1 + j\delta)^2/c^2, \quad (1)$$

где c/δ – величина, равная осевой длине суперячейки.

Отсутствие в литературе сведений по фазовым равновесиям в системе $\text{BaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе и неоднозначность описания структуры фаз в системе $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ [15] поставили перед настоящим исследованием задачи по изучению фазовых равновесий в системах $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе при 1100°C и исследо-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

x	$a_H, b_H, \text{\AA}(5H)$	$c_H, \text{\AA}(5H)$	δ	nH	$a_H, b_H, \text{\AA}(nH)$	$c_H, \text{\AA}(nH)$	$V, \text{\AA}^3$
0.45	5.528(1)	11.36(2)	0.144	35	5.5988(9)	79.31(2)	100.196
0.50	5.532(1)	11.34(3)	0.162	28	5.5298(4)	67.980(6)	1800.316
0.55	5.532(2)	11.32(2)	0.199	25	5.5275(6)	56.388(8)	492.021

ванию структуры полученных однофазных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов общего состава $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в интервале $0.0 \leq x \leq 1.0$ проводили по стандартной керамической технологии. Исходными веществами для синтеза являлись предварительно прокаленные на воздухе карбонаты SrCO_3 , BaCO_3 и оксиды Co_2O_3 , Mn_2O_3 (все – квалификации “ч. д. а.”), которые в требуемых соотношениях перетирали и затем отжигали в несколько стадий в температурном интервале 850–1100°C. Суммарное время отжига на последней стадии (1100°C) составляло 120 ч. Время каждой стадии отжига составляло ~20 ч. Между стадиями образцы перетирали в спиртовой среде в агатовой ступке. После отжига образцы закаливали на воздухе.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре “ДРОН-ЗУМ” в $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении.

Параметры элементарных ячеек однофазных образцов рассчитывали методом полнопрофильного анализа Ритвелда при помощи программы FULLPROF [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$. По данным рентгенофазового анализа в системе $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 < x < 1.0$) обнаружено существование фазы переменного состава в интервале $0.45 \leq x \leq 0.55$. Рентгеновские данные для полученных составов хорошо согласуются с данными работы [15].

Все образцы с содержанием $x < 0.45$ были двухфазными. В них наряду с граничной фазой примерного состава $\text{SrCo}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$ сосуществовала ромбическая фаза $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ с параметрами $a = 5.4536(2)$, $b = 15.739(4)$, $c = 5.5458(1) \text{\AA}$ (рассчитаны в рамках пр. гр. $Icmm$), согласующимися с данными работы [13]. Фаза постоянного состава $\text{SrCo}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, описанная в [15], в настоящей работе не получена.

Образцы с $x > 0.55$ наряду с граничной фазой примерного состава $\text{SrCo}_{0.45}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{3-\delta}$ содержали вторую фазу SrMnO_3 , индифицированную на базе $4H$ -гексагональной ячейки с параметрами: $a =$

$= 5.4483(3)$, $c = 9.0746(5) \text{\AA}$ (пр. гр. $P6_3/mmc$), согласующимися с данными работ [10, 12].

На первом этапе анализа кристаллической структуры полученных фаз соединения $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в интервале составов $0.45 \leq x \leq 0.55$, представляющие собой ряд твердых растворов, были индифицированы на базе $5H$ -несоответственной гексагональной ячейки, описанной в [15]. Параметры элементарной ячейки твердых растворов, рассчитанные по (1), представлены в табл. 1.

Тот факт, что величина c/δ является осевой длиной суперячейки, позволил нам увеличить параметр c до c' и уже в рамках новой длиннопериодической структуры рассчитать параметры решетки. Таким образом, соединение $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ при $x = 0.45$ было описано в рамках $35H$ -, при $x = 0.50$ – в рамках $28H$ - и при $x = 0.55$ в рамках $25H$ -гексагональной структуры (все изученные соединения отнесены к пространственной группе $P6_3/mmc$). Параметры элементарных ячеек для данных составов, рассчитанные на базе многослойной гексагональной структуры, представлены в табл. 1.

Анализ рентгеновских данных, полученных в настоящей работе, позволяет заключить, что структура фаз в системе $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в интервале $0.45 \leq x \leq 0.55$ может трактоваться как несоответственная $5H$ -гексагональная структура, описанная в [15], либо как соответственная длиннопериодическая структура, предложенная в настоящей работе. Вторая модель, по нашему мнению, является более предпочтительной, так как даже при введении дополнительных спутных линий авторам не удалось достаточно хорошо описать профиль рентгенограммы.

Возникновение длиннопериодических структур в системе $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ можно объяснить следующим: структура типа ABO_3 может быть представлена как плотнейшая упаковка (кубическая или гексагональная), в которой чисто кислородные слои чередуются со слоями AO_3 . При этом катионы В занимают октаэдрические пустоты. Замещение ионов марганца Mn^{4+} в стехиометрическом оксиде $4H$ - SrMnO_3 на кобальт, для которого степень окисления 4+ менее характерна, приводит к возникновению дефицита в кислородной подрешетке. Как установлено [17], вакансии кислорода концентрируются в слоях AO_3 . Высокая концентрация кислородных вакансий при увеличении содержания кобальта до 50% может при-

Таблица 2. Рентгеновские данные для образцов $\text{BaCo}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

h	k	l	$d, \text{\AA}$	$I/I^\circ, (\%)$
1	0	4	3.788	18
1	0	6	3.085	79
1	1	0	2.839	100
1	0	8	2.543	13
0	0	10	2.377	13
2	0	4	2.272	17
1	0	10	2.140	9
2	0	6	2.089	47
1	1	8	2.052	10
2	0	8	1.892	8
2	1	2	1.836	20
2	1	3	1.834	5
1	1	10	1.822	8
2	1	4	1.774	6
2	0	10	1.709	6
2	1	6	1.682	30
3	0	0	1.639	21
2	1	8	1.575	8
2	0	12	1.541	11
2	1	10	1.464	5

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки соединений, образующихся в системе $\text{BaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

x	$a_H, b_H, \text{\AA}$	$c_H, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	L
0.00	5.672(2)	28.53(1)	794.809	12H
0.20	5.6723(7)	23.745(4)	661.64	10H
0.30	5.6756(5)	23.745(3)	662.437	10H
0.40	5.6852(6)	28.523(4)	798.407	12H
0.50	5.6909(4)	28.544(3)	800.615	12H
0.55	5.6922(7)	28.544(5)	800.993	12H
0.725	5.6807(1)	80.626(1)	2258.306	33R
1.00	5.990(2)	4.806(2)	134.807	2H

Таблица 4. Рентгеновские расчетные данные для образцов $\text{BaCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$

h	k	l	$d, \text{\AA}$	$I/I^\circ, (\%)$	h	k	l	$d, \text{\AA}$	$I/I^\circ, (\%)$
1	0	4	4.051	5	2	0	8	2.026	6
1	0	5	3.727	12	1	1	10	2.013	8
1	0	6	3.420	9	1	0	14	1.883	11
1	0	7	3.139	74	2	1	0	1.864	5
1	0	8	2.888	14	1	1	12	1.823	6
0	0	10	2.852	8	2	0	12	1.710	10
1	1	0	2.842	100	2	1	7	1.6932	28
1	0	10	2.468	9	2	1	8	1.650	5
0	0	12	2.377	9	3	0	0	1.641	24
2	0	5	2.260	19	2	0	14	1.570	7
2	0	6	2.186	59	2	1	12	1.465	7
1	0	12	2.141	9					

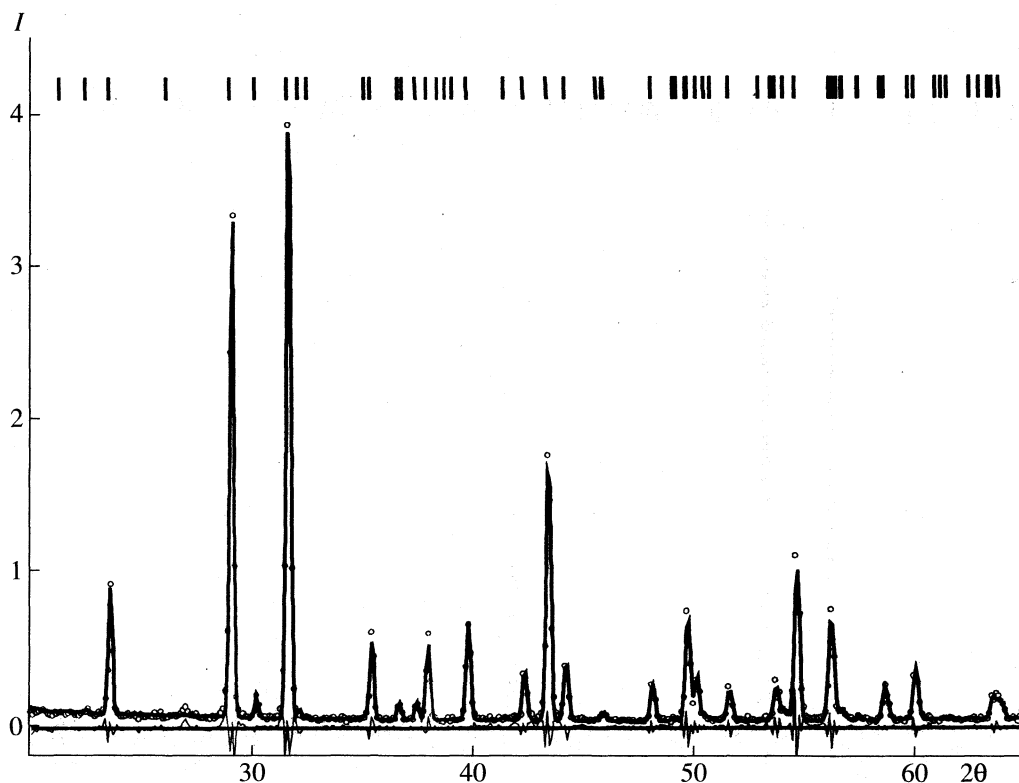
водить к упорядочению кислородных вакансий, а также и разнозаряженных ионов марганца и кобальта, за счет чего происходит резкое увеличение периодичности в направлении, перпендикулярном слоям плотнейшей упаковки, т.е. параметра c . Сделанные выводы не противоречат и тому факту, что в атмосфере с большой активностью кислорода образуется непрерывный ряд твердых растворов [12]: все составы стехиометричны по кислороду и обладают идеальной кубической структурой, так как ионы Co^{4+} и Mn^{4+} мало различаются по размеру и хаотически распределены по решетке.

Система $\text{BaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$. По данным рентгенофазового анализа в системе $\text{BaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 < x < 1.0$) обнаружено существование двух соединений переменного состава и одного соединения постоянного состава.

Установлено, что в интервале $0.15 \leq x \leq 0.30$ однофазные образцы общего состава $\text{BaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ могут быть индифицированы на базе 10H-гексагональной ячейки (используя обозначения, применяемые в [8]: последовательность чередования слоев $(chchh)_2$, пр. гр. $P6_3/mmc$). Рентгеновские данные для состава с $x = 0.2$ представлены в табл. 2 и на рис. 1. Параметры элементарной ячейки образующихся фаз представлены в табл. 3.

Рентгенограммы образцов с $x \leq 0.1$ содержали следы соединения $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, которое было индифицировано на базе 12H-структуры (пространственная группа $P6_3m2$), что отличается от данных [1, 4], приведенных для $T = 1100^\circ\text{C}$. Параметры элементарной ячейки $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ представлены в табл. 3.

Рентгенограмма образца с $x = 0.35$ представляла собой набор рефлексов двух фаз: граничных фаз приблизительного состава $\text{BaCo}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$. Образцы в интервале $0.40 \leq x \leq$


 Рис. 1. Рентгенограмма образца состава $\text{BaCo}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

≤ 0.55 индцированы на базе $12H$ -гексагональной ячейки (последовательность чередования слоев $(chhhhh)_2$, пр. гр. $P6_3/mmc$). Параметры элементарной ячейки для данных составов приведены в табл. 3. Рентгенограмма образца с $x = 0.4$ представлена на рис. 2, рентгеновские данные приведены в табл. 4.

Рентгенограммы образцов в интервале $0.55 < x < 0.75$ содержали набор рефлексов фазы граничного состава $\text{BaCo}_{0.45}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{3-\delta}$ и фазы приблизительного состава $\text{BaCo}_{0.275}\text{Mn}_{0.725}\text{O}_{3-\delta}$, которая условно определена нами как $33R$ -структура (последовательность чередования слоев $(chhhhhhhhh)_3$, пр. гр. $R\bar{3}m$). В рамках этой ячейки нам не удалось описать несколько рефлексов, но она наиболее хорошо подходит для описания данной структуры. Согласно [8], изолировать $33R$ -фазу очень сложно вследствие взаимного прорастания $15R$ -, $21R$ -, $27R$ - и $33R$ -фаз, обусловленного близостью структур данных фаз. Изучение структуры соединения $\text{BaCo}_{0.275}\text{Mn}_{0.725}\text{O}_{3-\delta}$ требует дальнейшего исследования.

Рентгенограммы образцов при $x \geq 0.75$ наряду с фазой $\text{BaCo}_{0.275}\text{Mn}_{0.725}\text{O}_{3-\delta}$ содержали рефлексы фазы BaMnO_3 , которая индцирована на базе $2H$ -структуры, параметры элементарной ячейки,

приведенные в табл. 3, хорошо согласуются с литературными данными [5–7].

Образование всех длиннопериодических структур в этой системе (так же как и в стронцийсодержащей) связано с упорядочением кислородных вакансий в плотнейших слоях BaO_3 , переводя их соответственно в $\text{BaO}_{2.5}$, а также возможного упорядочения ионов марганца и кобальта. Такое упорядочение является, по-видимому, энергетически более выгодным, нежели постепенное замещение Mn на Co с образованием твердого раствора с хаотическим распределением вакансий. При этом введение кобальта увеличивает концентрацию кислородных вакансий, что приводит к увеличению количества кислороддефицитных слоев, а следовательно, к некоторому уменьшению слойности по мере увеличения содержания кобальта. Существование твердых растворов в очень узком интервале составов определяется по данным [6] чувствительностью длиннопериодической структуры к варьированию соотношения $\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{4+}$.

Определения кислородной нестехиометрии в настоящей работе не проводилось, но используя данные работы [8], можно оценить содержание кислорода по числу кубических и гексагональных слоев, приходящихся на элементарную ячейку

$$\delta = 0.5c/(c + h). \quad (2)$$

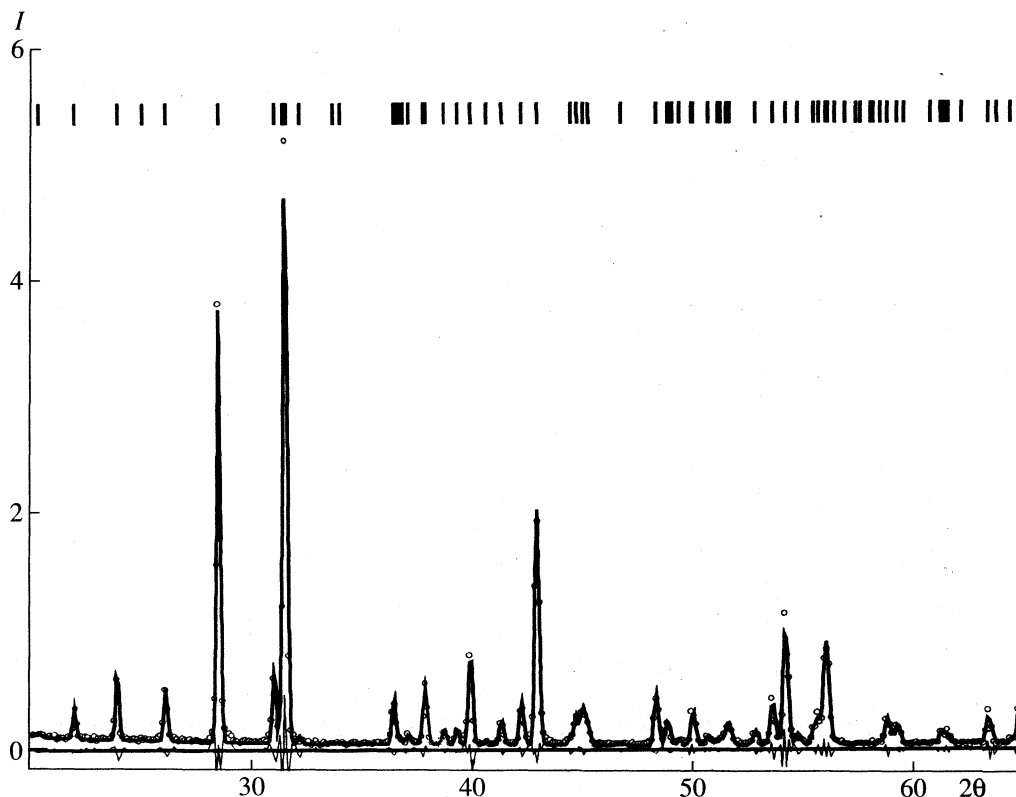


Рис. 2. Рентгенограмма образца состава $\text{BaCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$.

Расчет по (2) позволил получить следующие данные для составов $\text{BaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$: при $0.15 \leq x \leq 0.30 - \delta \approx 0.2$; при $0.40 \leq x \leq 0.55 - \delta \approx 0.08$; при $x = 0.275 - \delta \approx 0.007$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированного состояния" (проекты № 96-104 и 96-305) и Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 97-03-33632а, № 97-02-17315а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Negas T., Roth R.S. // National Bureau of Standards. Proceedings of the 5th Materials Research Symposium. 1972. V. 364. P. 233.
2. Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. Т. 14. № 6. С. 58.
3. Gushee B.E., Katz L., Ward R. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 29. P. 5601.
4. Годжиева О.В., Поротникова Н.В., Никифоров Г.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 44.
5. Hardy A. // J. Soc. Chim. France. 1972. V. 12. P. 44.
6. Negas T., Roth R.S. // J. Solid State Chem. 1971. V. 3. P. 323.
7. Negas T., Roth R.S. // Ibid. 1970. V. 1. P. 409.
8. Gonzalez-Calbet J.M., Parras M., Alonso J., Vallet-Regi M. // Ibid. 1994. V. 111. P. 202.
9. Gonzalez-Calbet J.M., Parras M., Alonso J., Vallet-Regi M. // Ibid. 1994. V. 113. P. 78.
10. Takeda J., Kanno R., Takada T. et al. // Z. anorg. allg. Chem. 1986. B. 540-541. S. 259.
11. Kuroda K., Ishisawa N., Mizutani N. et al. // J. Solid State Chem. 1981. V. 38. P. 297.
12. Suono Y., Ahimoto S. // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 26. P. 994.
13. Takeda T., Yamaguchi J., Watanabe H. // J. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 33. P. 970.
14. Taguchi H., Shimada M., Kanamaru F. et al. // J. Solid State Chem. 1976. V. 18. P. 299.
15. Battle P.D., Gibb T.C., Strange R. // Ibid. 1989. V. 81. P. 217.
16. Rodriques-Carvaial J. // Abstract of the satellite meeting of powder diffraction. XVth congress of Intern. union of crystallography. Toulouse, 1991. P. 127.
17. Rao C.N.R., Gopalakrishnan J., Vidyasagar K. // Indian J. Chem. 1984. V. 23A. P. 265.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.87'244:539.194

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ
ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ БОРНЫХ КИСЛОТ

© 1999 г. В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева

Национальная академия наук Украины, Физико-химический институт им. А.В. Богатского, Одесса

Поступила в редакцию 09.04.98 г.

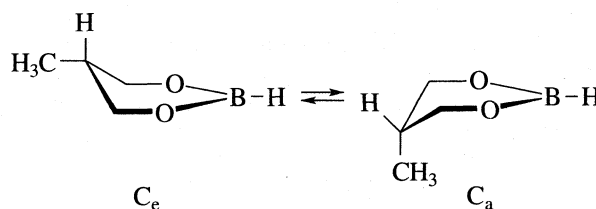
С помощью полуэмпирического (АМ-1) и неэмпирических методов проведен расчет энергии с полной оптимизацией геометрии молекул 1,3,2-диоксаборинана и его 5-метилзамещенного аналога. Установлено, что главному минимуму для последнего соединения соответствует конформер софы с экваториальной метильной группой. Из сопоставления экспериментальных и расчетных констант спин-спинового взаимодействия установлено значение ΔG° CH_3 -группы у атома C^5 , составляющее 1.0 ккал/моль.

Систематическое изучение стереохимии замещенных 1,3,2-диоксаборинанов показало, что вследствие электронодефицитного характера тригонального атома бора молекулы большинства исследованных соединений пребывают в преимущественной конформации софы или в состоянии равновесия между двумя инвертными формами софы [1]. Однако оценка относительной стабильности таких форм с помощью расчетов в рамках методов CNDO и INDO затруднена [2, 3] из-за некорректного учета энергии электронного обмена в гетероатомном фрагменте, характерного для отмеченных методов [4]. В этой связи представляло интерес исследовать особенности строения и состояние конформационного равновесия молекул незамещенного (ДОБ), а также 5-метил-(МДОБ) 1,3,2-диоксаборинанов с использованием более достоверного квантово-химического приближения, что и составило цель данной работы.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчеты пространственного строения молекул циклических борных эфиров выполнены полуэмпирическим методом АМ-1 [5, 6], а также – для МДОБ – неэмпирическими, в базисах STO-3G и 3-21G [7], методами с полной оптимизацией гео-

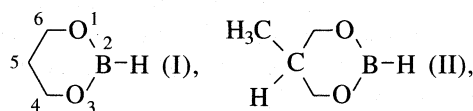
метрии. В случае МДОБ исследованная система включала находящиеся в равновесии конформеры софы C_e и C_a :



В каждом случае расчеты проводились для изолированной молекулы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптимальные геометрические параметры молекул ДОБ (I) и МДОБ (II)



представленные в табл. 1 и 2, согласуются с данными рентгеноструктурных измерений [8, 9]. Видно, что появление метильного заместителя у атома C^5 кольца почти не сказывается на значениях длин

Таблица 1. Расчетные значения длин связей (r , Å) и валентных углов ($\angle$, град) гетероатомного фрагмента молекул 1,3,2-диоксаборинанов

Соединение	АМ-1				STO-3G				3-21G			
	$r(\text{B}-\text{O})$	$r(\text{C}-\text{O})$	$\angle\text{OBO}$	$\angle\text{COB}$	$r(\text{B}-\text{O})$	$r(\text{C}-\text{O})$	$\angle\text{OBO}$	$\angle\text{COB}$	$r(\text{B}-\text{O})$	$r(\text{C}-\text{O})$	$\angle\text{OBO}$	$\angle\text{COB}$
ДОБ	1.356	1.430	123.9	119.7	—	—	—	—	—	—	—	—
МДОБ (C_e)	1.356	1.429	123.8	119.7	1.354	1.431	125.7	119.0	1.379	1.449	120.2	122.0
МДОБ (C_a)	1.355	1.429	123.8	119.9	1.353	1.432	125.7	119.0	1.378	1.449	120.2	121.9

Примечание. По данным [8, 9]: $r(\text{B}-\text{O}) = 1.354\text{--}1.371$ Å, $r(\text{C}-\text{O}) = 1.453\text{--}1.464$ Å, $\angle\text{OBO} = 122.4\text{--}123.8^\circ$, $\angle\text{COB} = 119.3\text{--}120.8^\circ$.

Таблица 2. Внутрициклические торсионные углы (град) молекул 1,3,2-диоксаборинанов (формула (I))

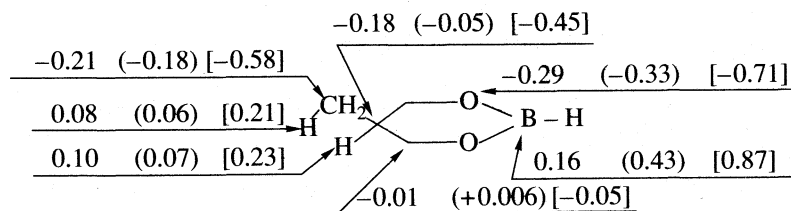
Метод	1-2-3-4	2-3-4-5	3-4-5-6	4-5-6-1	5-6-1-2	6-1-2-3
ДОБ						
AM-1	-1.3	26.7	-49.8	49.9	-27.0	1.5
МДОБ (C _e)						
AM-1	-1.7	27.6	-50.8	50.9	-27.9	1.9
STO-3G	-0.2	27.6	-51.3	51.3	-27.5	0.2
3-21G	-0.2	27.2	-52.2	52.2	-27.2	0.2
МДОБ (C _a)						
AM-1	-1.2	26.5	-48.8	48.9	-26.8	1.4
STO-3G	-1.6	28.2	-51.1	51.1	-28.2	1.6
3-21G	-1.0	28.5	-53.3	53.3	-28.5	1.0
Эксперимент [9]						
	-2.8	26.8	-48.7	48.7	-26.8	2.8

связей, а также валентных и торсионных углов. Соответствующие геометрические характеристики конформеров C_e и C_a также близки. Следует, однако, отметить большую степень уплощения софы молекулы экваториального конформера по данным неэмпирических расчетов. Результаты, полученные методом AM-1, находятся в лучшем согласии с данными эксперимента.

Распределение зарядов на атомах (рисунок) не чувствительно как к появлению метильного заместителя, так и к его ориентации. Соответственно одинаковы – с точностью до второго-третьего знака – и электронные заселенности атомных орбиталей. В то же время значения полной энергии (E_п, табл. 3) весьма заметно отражают согласующуюся с данными эксперимента [1, 10, 11] большую устойчивость конформера C_e молекул МДОБ. Более высокая стабильность экваториального конформера достигается за счет преобладания энергии ядерного отталкивания (E_{яд}) над электронной энергией (E_{эл}); аналогичное соотношение между величинами E_{яд} и E_{эл} характерно и для других шестичленных гетероциклов, в частности, конформеров пиперидина и N-метилпиперидина [12]. Кроме этого, определенный вклад в дестабилизацию формы C_a может принадлежать электростатическому взаимодействию атомов

кислорода, с одной стороны, и углерода метильной группы – с другой, а также отталкиванию: метильная группа – *n*-электронные пары гетероатомов. Влияние последнего фактора связано с особенностями строения верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО). Для конформера софы молекулы ДОБ (группа симметрии C_s) она соответствует типу симметрии A" и образована комбинацией *n*-электронных пар атомов кислорода (*p*-орбитали, параллельные плоскости симметрии молекулы) с экваториальными связями C–H двух соседних атомов углерода. По своему составу и симметрии она отличается от ВЗМО ближайшего неборного аналога – 1,3-диоксана [13].

Введение метильной группы в пятое положение приводит к возрастанию энергии ВЗМО на 0.016–0.079 эВ (AM-1); при этом, за исключением результата 3–21G, более стабильна ВЗМО конформера C_e. Последняя по составу аналогична верхней занятой молекулярной орбитали молекулы ДОБ, а ВЗМО формы C_a отличается заметной делокализацией на аксиальную метильную группу. Вместе с тем вклад энергии ВЗМО в общую энергию молекулярных орбиталей (ΣE_{мо}, табл. 3) невелик. По данным неэмпирических расчетов значение ΣE_{мо} конформера C_e меньше, чем конформера C_a на 1.00–2.47 эВ. В то же время, согласно всем расчетным методам, около 50% свя-



Распределение зарядов на атомах молекул 1,3,2-диоксаборинанов по данным расчетов методами AM-1 (STO-3G) [3-21G].

Таблица 3. Энергия молекул 1,3,2-диоксаборинанов

Метод	$-E_{\text{п}}$	ΔE^*	$-E_{\text{эл}}$	ΔE^*	$E_{\text{яд}}$	ΔE^*	$-\Sigma E_{\text{МО}}$	ΔE^*	$-E_{\text{ВЗМО}}$	ΔE^*
	ккал/моль						эВ			
ДОБ										
AM-1	27523.58	–	98666.91	–	71143.33	–	338.597	–	11.141	–
МДОБ (C_e)										
AM-1	31115.85	0.0	124899.60	1348.37	93783.75	0.0	391.911	1.402	11.125	0.0
STO-3G	205236.54	0.0	400303.10	3420.41	195066.56	0.0	5740.265	0.0	9.098	0.0
3-21G	206699.26	0.0	401765.82	3420.76	195066.56	0.0	5866.154	0.0	11.780	0.016
МДОБ (C_a)										
AM-1	31114.65	1.20	126247.97	0.0	95133.42	1349.57	393.313	0.0	11.062	0.063
STO-3G	205235.58	0.96	403723.51	0.0	198487.93	3421.37	5739.260	1.005	9.090	0.008
3-21G	206698.65	0.61	405186.58	0.0	198487.93	3421.37	5863.684	2.470	11.796	0.0

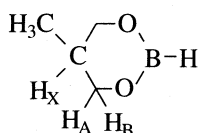
* Разность в соответствующем виде энергии с наиболее стабильным конформером.

Таблица 4. Значения торсионных углов между протонами (град) и вицинальных КССВ (Гц) для конформеров 5-метил-1,3,2-диоксаборинана (А и Б – уравнения для расчета КССВ)

AM-1				STO-3G				3-21G				A(B)
H _A H _X	H _B H _X	³ J _{AX}	³ J _{BX}	H _A H _X	H _B H _X	³ J _{AX}	³ J _{BX}	H _A H _X	H _B H _X	³ J _{AX}	³ J _{BX}	
конформер C _e												
172.6	50.3	11.7	5.6	172.9	54.9	11.7	4.9	174.3	53.7	11.7	5.1	А
		11.2	4.8			11.2	4.2			11.3	4.4	Б
конформер C _a												
45.9	76.3	3.8	2.0	46.3	71.6	3.7	2.2	50.2	70.8	3.1	2.6	А
		5.5	2.0			5.4	2.4			4.9	2.4	Б

зывающих МО экваториального конформера менее стабильны, чем соответствующие МО аксиальной формы.

Различия в полной энергии конформеров C_e и C_a составляют от 0.61 до 1.20 ккал/моль (табл. 3). Однако экспериментальное значение ΔG° перориентации метильной группы у атома C^5 , установленное ранее методом конфигурационной изомеризации [11] или по данным ЯМР 1H [10] (2.0 ± 0.5 ккал/моль), заметно превышает результаты расчета. С целью оценки состояния конформационного равновесия молекул МДОБ независимым методом в настоящей работе сопоставлены экспериментальные [10] и теоретические значения констант спин-спиновой взаимодействия (КССВ) $^3J_{AX}$ и $^3J_{BX}$:



Последние величины получены на основе расчетных торсионных углов ϕ между соответствующи-

ми протонами с использованием известных модификаций равенства Карплуса [14], в частности, из работ [15] (А) и [16] (Б). Данные по электроотрицательности, необходимые для расчета КССВ,

Таблица 5. Содержание преобладающего конформера и значение ΔG° CH_3 -группы у атома C^5 в молекулах 5-метил-1,3,2-диоксаборинана (А и Б – уравнения для расчета КССВ)

Метод	N	ΔG° , ккал/моль*
уравнение А		
AM-1	0.78	0.7
STO-3G	0.83	0.9
3-21G	0.78	0.7
уравнение Б		
AM-1	0.86	1.1
STO-3G	0.92	1.4
3-21G	0.89	1.2

* $\Delta G^\circ = -RT \ln[N/(1 - N)]$; среднее значение ΔG° равно 1.0 ккал/моль.

получены из работы [17]. Результаты, представленные в табл. 4, указывают на заметное преобладание конформера C_e в смеси. Для оценки состояния конформационного равновесия использован подход, сравнивающий средневзвешенные и стандартные значения КССВ [18]

$$^3J_{AX} + ^3J_{BX} = N(J_{aa} + J_{ae}) + (1 - N)(J_{ea} + J_{ee}).$$

Средневзвешенными КССВ в левой части равенства являются экспериментальные $^3J_{AX}$ и $^3J_{BX}$, а в качестве стандартных использованы расчетные константы для конформеров $C_e(N)$ и $C_a(1 - N)$. Полученные результаты (табл. 5) свидетельствуют о том, что при 293 К средняя величина ΔG° составляет 1.0 ккал/моль. Эта величина превышает значение свободной конформационной энергии метильной группы у атома C^5 в 1,3-диоксанах (0.8 ккал/моль [19]), однако она не столь велика, как предполагалось ранее [10, 11], и, по-видимому, отражает реальные отношения энергии между формами C_e и C_a как результат электронных и ядерных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грень А.И., Кузнецов В.В. // Химия циклических эфиров борных кислот. Киев: Наук. думка, 1988. 160 с.
2. Кузнецов В.В., Грень А.И., Селянин Н.В., Тригуб Л.П. Квантово-химическая оценка порядка связи "бор-кислород" для дискретных конформаций молекул 1,3,2-диоксaborинанов. М., 1983. Деп. в ВИНТИ 14.10.83, № 5647-83.
3. Кузнецов В.В., Грень А.И., Кругляк Н.Е. и др. Квантово-химическая оценка энергии дискретных конформаций молекул 1,3,2-диоксaborинанов. М., 1983. Деп. в ВИНТИ 23.11.83, № 6219-83.
4. Birner P., Hofman H. // Int. J. Quant. Chem. 1982. V. 21. № 4. P. 833.
5. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.
6. Dewar M.J.S., Jie C., Zoebisch E.G. // Organometallics. 1988. V. 7. № 2. P. 513.
7. Pople J.A. // Tetrahedron. 1974. V. 30. № 12. P. 1605.
8. Kuribayashi Sh. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. № 4. P. 1045.
9. Kliegel W., Preu L., Rettig S.J., Trotter J. // Can. J. Chem. 1986. V. 64. № 9. P. 1855.
10. Кузнецов В.В., Захаров К.С., Петровский И.В., Грень А.И. // Химия гетероцикл. соединений. 1990. № 8. С. 1107.
11. Кузнецов В.В., Грень А.И. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 5. С. 535.
12. Аминова Р.М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 3. С. 627.
13. Бреслер И.Г., Ахматдинов Р.Т., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. № 7. С. 1502.
14. Самитов Ю.Ю. // Химия гетероцикл. соединений. 1978. № 12. С. 1587.
15. Haasnoot C.A.G., de Leeuw F.A.A.M., Altona C. // Tetrahedron. 1980. V. 36. № 19. P. 2783.
16. Durette P.L., Horton D. // Org. Mag. Res. 1971. V. 3. № 4. P. 417.
17. Huggins M.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 17. P. 4123.
18. Зефилов Н.С., Благовещенский В.С., Казимирчик И.В., Яковлева О.П. // Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. № 3. С. 594.
19. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. С. 352.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.36

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКОГО БЕНЗОЛА НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ
ЗАВИСИМОСТЬ ФАКТОРА УГЛОВЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ МОЛЕКУЛ

© 1999 г. Л. В. Ланшина

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

Поступила в редакцию 14.04.98 г.

Приведены результаты расчета фактора угловых корреляций молекул g_2 жидкого бензола для интервала 0–200°C. Расчет выполнен по данным о степени деполяризации молекулярного светорассеяния. Показано, что до 130°C температурный градиент g_2 положительный, однако его значение изменяется в районе 40–50°C. В соответствии с корреляционной теорией молекулярного светорассеяния предположено, что до 130°C свойства локальных структур жидкого бензола определяются идеальными и деформированными ортогональными бензольными контактами, а при высоких температурах вклад таких контактов мал. Установлено, что выше 130°C температурный градиент g_2 отрицательный, по-видимому, вследствие уменьшения времени парных ориентационных корреляций молекул бензола.

В последнее десятилетие при исследовании температурной зависимости параметров тонкой структуры линии Релея и деполяризованного спектра молекулярного рассеяния света в жидком бензоле был обнаружен ряд особенностей [1–4]. Эти особенности представляют большой интерес для создания модели локальной структуры жидкой фазы бензола и его производных. Так, авторы [1, 2], исследуя температурную зависимость в интервале 18–70°C интегрального деполяризованного рассеяния света в бензоле, ее немонокотность и небольшой максимум в районе 47°C объяснили структурными перестройками. Сделан вывод, что при низких температурах (до ~50°C) локальная структура жидкого бензола определяется ортогональным расположением бензольных колец (Т-образные контакты), а при высоких температурах L-конфигурациями из молекул C_6H_6 (слоистая структура) и S-конфигурациями, когда молекулы находятся одна под другой со слегка смещенными центрами бензольных колец. Для подтверждения своих выводов авторы привлекли зависимости от температуры фактора угловых корреляций молекул (g_2). На наш взгляд, взятый интервал температур не дает возможности получить обоснованную картину изменения структуры жидкой фазы бензола при нагревании.

Цель настоящей работы – анализ зависимости $g_2(T)$ в более широком температурном интервале (0–200°C) и интерпретация этой зависимости с привлечением других физико-химических свойств жидкого бензола. На зависимости $g_2(T)$ следует остановиться более подробно, так как параметр g_2 в последние годы часто используется при анализе структуры жидкой фазы (например, ацетонитрил [5], гексафторбензол [6], сероуглерод [7]).

Для осесимметричных молекул g_2 определяется по формуле [8]

$$g_2 = 1 + \left\langle \left(\frac{1}{2} \right) \sum_{n=1}^{N_1} (3 \cos^2 \theta_{pq} - 1) \right\rangle, \quad (1)$$

где θ_{pq} – угол между главными осями эллипсоидов поляризуемости двух соседних молекул. Из соотношения (1) видно, что в предельном случае, когда между анизотропными молекулами нет преимущественных ориентаций $\langle \cos^2 \theta_{pq} \rangle = 1/3$ и $g_2 = 1$. Авторы [9], рассматривая влияние ориентационных корреляций соседних молекул на оптическое и рентгеновское рассеяние, показали, что для жидкости имеются два предельных варианта модели структуры близкого окружения молекулы: 1 – когда главные оси эллипсоидов поляризуемости соседних молекул имеют тенденцию к параллельной ориентации, тогда $g_2 > 1$ и с ростом температуры g_2 уменьшается; 2) когда главные оси эллипсоидов поляризуемости соседних молекул имеют тенденцию к перпендикулярной ориентации, тогда $g_2 < 1$ и с ростом температуры увеличивается. Необходимость увеличения g_2 с ростом T удобно иллюстрируется зависимостью полинома Лежандра $\langle (1/2) \sum (3 \cos^2 \theta_{pq} - 1) \rangle = P_2$ от угла θ (рис. 1). Видно, что этот параметр стремится к нулю от своих отрицательных значений лишь в небольшом интервале углов от ~54° до ~125°. При этом g_2 растет, тогда как для других значений углов величина $P_2 \rightarrow 0$ от своих положительных значений и g_2 убывает. В эксперименте при определении g_2 для данной температуры мы получаем некоторую интегральную характеристику. Поэтому

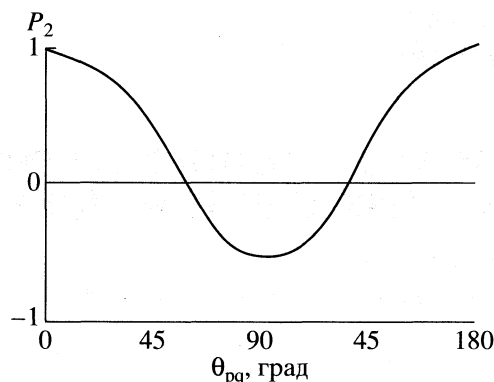


Рис. 1. Угловая зависимость полинома Лежандра второй степени $P_2 = \langle (1/2) \sum (3 \cos^2 \theta_{pq} - 1) \rangle$.

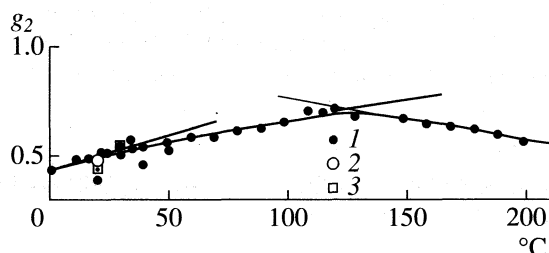


Рис. 2. Температурная зависимость фактора угловых корреляций молекул бензола в жидкой фазе: 1 – наши данные, 2 – [8], 3 – [22].

делать вывод о преимущественной ориентации анизотропных молекул можно, лишь анализируя температурную зависимость фактора угловых корреляций в большом диапазоне T . Это показывают расчеты $g_2(T)$ для жидкого бензола, проведенные в настоящей работе в диапазоне 0–200°C.

Молекулярное рассеяние света дает возможность определить g_2 , во-первых, с помощью интегральной интенсивности анизотропной части светорассеяния. Однако в этом случае g_2 находится недостаточно корректно, поскольку значение g_2 зависит от того, какую модель мы выбираем для внутреннего поля, действующего на молекулу при расчете интенсивности. Кроме того, значение g_2 можно найти по данным о степени деполяризации молекулярного рассеяния света ($\Delta_{\text{ж}}$), так как она связана с g_2 соотношением [8]

$$\Delta_{\text{ж}} = 6\gamma^2 g_2 / [45\alpha^2 (1 + G_R) + 7\gamma^2 g_2], \quad (2)$$

где $(1 + G_R) = N_1 RT \beta_t$ (N_1 – числовая плотность, β_t – изотермическая сжимаемость) – фактор радиальных межмолекулярных корреляций, α и γ^2 – средняя поляризуемость и анизотропия тензора поляризуемости отдельной молекулы в газовой фазе.

Для бензола $\alpha = 10.61 \times 10^{-24} \text{ см}^3$, $\gamma^2 = 32.9 \times 10^{-48} \text{ см}^6$ [10]. В результате имеем

$$g_2 = 45\alpha^2 \Delta_{\text{ж}} N_1 RT \beta_t / \gamma_2 (6 - 7\Delta_{\text{ж}}). \quad (3)$$

Колебательная спектроскопия также дает возможность найти фактор угловых корреляций молекул благодаря теории [11]. Согласно этой теории, g_2 есть отношение времени парной ориентационной корреляции (τ_{LS}) ко времени одночастичной ориентационной корреляции молекул (τ_S):

$$g_2 = \tau_{LS} / \tau_S. \quad (4)$$

Соотношение (4) выполняется для большого числа органических жидкостей, состоящих из молекул как полярных, так и неполярных [12]. Чтобы определить g_2 по формуле (4), необходимо, с одной стороны, привлечение методов для расчета τ_S (ЯМР-релаксация, спектроскопия комбинационного рассеяния и ИК-поглощения, некогерентное рассеяние нейтронов). С другой стороны, необходимо привлечение методов для расчета τ_{LS} (спектроскопия деполяризованного светорассеяния, диэлектрическая релаксация, дальнее ИК-поглощение, когерентное рассеяние нейтронов).

Поэтому использование формулы (4) для анализа температурной зависимости $g_2(T)$ является весьма трудоемкой задачей.

В данной работе анализ $g_2(T)$ проведен с использованием формулы (3). Необходимые для этого значения параметров N_1 , β_t и $\Delta_{\text{ж}}$ при разных температурах приведены в таблице. Температурная зависимость g_2 представлена на рис. 2. Функция $g_2(T)$ показывает, что в области существования жидкой фазы локальная структура бензола изменяется дважды. Начиная с ~40–50°C градиент $dg_2(T)/dT$ становится меньше. Однако положительное значение $dg_2(T)/dT$ свидетельствует о преимущественном вкладе в локальные структуры таких межмолекулярных ориентаций, когда θ_{pq} имеет значения, близкие к 90°. Далее, выше 130°C величина g_2 уменьшается с ростом температуры.

Особенности в поведении $g_2(T)$ позволяют оценить корректность предлагаемых в настоящее время теоретических моделей локальной структуры жидкого бензола [17]. Зависимость $g_2(T)$ можно объяснить, если предположить, что ориентация анизотропных молекул C_6H_6 в локальной структуре жидкости подобна кристаллической фазе. Детальный анализ кристаллических структур бензола и ряда его производных показал [18], что ортогональное расположение соприкасающихся бензольных колец играет важнейшую структурообразующую роль и представляет собой особый тип специфических межмолекулярных взаимодействий. Причем в кристаллическом бензоле присутствуют деформированные ортого-

Изотермическая сжимаемость, числовая плотность, степень деполяризации жидкого бензола при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	N_1, cm^{-3} [13]	$\beta_t \times 10^{-11}, \text{атм}^{-1}$ [16]	$\Delta_{\text{ж}}$ [12, 14, 15]	$t, ^\circ\text{C}$	N_1, cm^{-3} [13]	$\beta_t \times 10^{-11}, \text{атм}^{-1}$ [16]	$\Delta_{\text{ж}}$ [12, 14, 15]
0	6.872	75	0.455	100	6.111	184.5	0.307
10	6.853	85.2	0.44	115	5.885	213	0.28
17	6.799	87	0.434	120	5.390	226	0.274
22	6.753	93	0.427	125	5.883	245	0.269
25	6.728	96.5	0.422	130	5.840	264	0.232
35	6.640	101.2	0.410	150	5.705	324	0.193
40	6.586	108	0.395	160	5.638	352	0.173
50	6.491	112	0.39	180	5.57	497	0.167
60	6.396	128	0.36	190	5.422	565	0.155
70	6.300	140	0.34	200	5.372	575	0.149
80	6.255	154	0.325				

нальные контакты молекул, когда бензольный цикл одной молекулы перпендикулярен бензольному циклу другой и смещен вдоль диагонали последнего на 1.22 Å. Расчеты показывают, что этот деформированный димер бензола более выгоден энергетически, чем идеальный Т-димер.

Если общие закономерности ближнего ориентационного порядка молекул в жидкой и кристаллической фазах бензола подобны, то изменение температурного градиента $g_2(T)$ в районе 40–50°C можно объяснить изменениями выше 50°C локальных структур таким образом, что основной вклад в g_2 дают более стабильные деформированные ортогональные бензольные контакты. Подтверждением этого вывода может быть барическая зависимость теплоемкости C_p . В работе [19] было найдено, что значение C_p для интервала 40–50°C не зависит от давления до ~1000 бар и только ниже 40°C и выше 50°C такая зависимость наблюдается. При этом каждая из ветвей этой зависимости (низко- и высокотемпературная) отличается друг от друга своими барическими градиентами $(\partial C_p / \partial p)_{t < 40^\circ\text{C}} < (\partial C_p / \partial p)_{t > 50^\circ\text{C}}$.

Данные рис. 3 иллюстрируют, как изменения в структуре жидкого бензола в районе 40–50°C проявляются на температурной зависимости других феноменологических свойств. Выше 130°C вклад в g_2 от ортогональных бензольных контактов, по-видимому, мал, поскольку выше 130°C функция $g_2(T)$ меняет свой ход и градиент $\partial g_2(T) / \partial T$ становится отрицательным. Согласно формуле (1), это тот вариант ориентационной упорядоченности молекул, когда их оси эллипсоидов поляризуемости направлены параллельно друг другу. В частности, для жидкого бензола можно рассматривать L- и S-конфигурации. Но такое предположение противоречит расчетам, проведенным в работе [21], где установлено, что контак-

ты двух бензольных циклов, приводящие к L- и S-конфигурациям имеют меньшую потенциальную энергию, чем ортогональные бензольные контакты. Вместе с тем, в соответствии с соотношением (4), уменьшение g_2 с температурой можно объяснить уменьшением времени парных ориентационных корреляций τ_{LS} и увеличением времени ориентационной одночастичной релаксации τ_s за счет ослабления межмолекулярных взаимо-

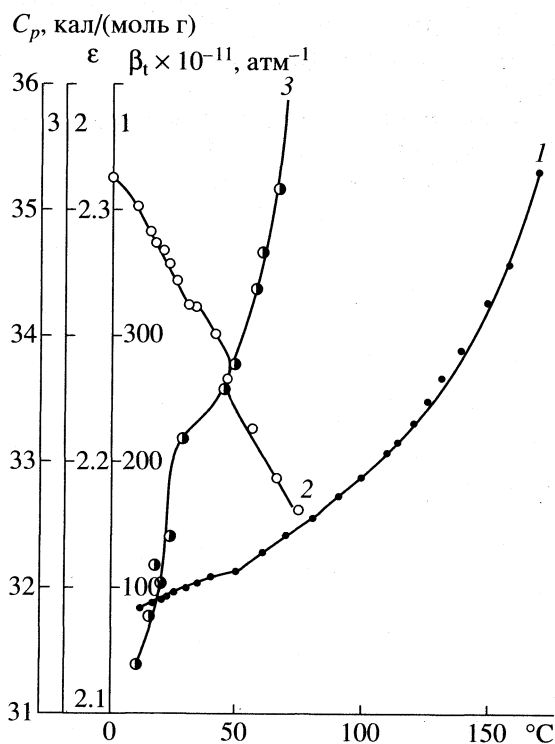


Рис. 3. Температурные зависимости изотермической сжимаемости [16] (1), диэлектрической проницаемости [20] (2) и теплоемкости [19] (3) жидкого бензола.

действий при уменьшении плотности, когда увеличиваются межмолекулярные расстояния, а также уменьшается частота соударений [22].

Проведенный анализ показывает, как локальная структура жидкого бензола проявляется на температурной зависимости фактора угловых корреляций молекул. Следовательно, функция $g_2(T)$ в сочетании со сведениями о структуре кристалла данного соединения дает возможность выявить динамику построения локальных структур в жидкости. Однако здесь рассмотрены вещества, состоящие из осесимметричных молекул типа бензола. В общем случае формула (1) некорректна, и тогда имеет смысл анализировать значение самой функции угловых корреляций молекул [23].

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность П.М. Зоркому за очень полезную дискуссию при написании данной статьи.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-32171а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рождественская Н.Б., Смирнова А.В. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 3. С. 180.
2. Rozhdestvenskaya N.B., Smirnova L. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 2. P. 1223.
3. Shermatov E.N. // J. Mol. Liq. 1990. V. 45. № 1. P. 25.
4. Pinan-Lucarre J.P., Loisel J., Berreby L. et al. // Raman Spectrosc. 1992. V. 23. № 1. P. 67.
5. Versmold H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978. B. 82. S. 451.
6. Ostheimer M., Berlagnolli H. // Zeitschrift Phys. Chem. Neue Folge. 1989. B. 162. S. 171.
7. Cox I.I., Battaglia M.R., Madden P.A. // Mol. Phys. 1979. V. 38. № 5. P. 1539.
8. Келих С. Молекулярная нелинейная оптика. М.: Наука, 1981. 562 с.
9. Prins J.A., Prins W. // Physica. 1957. V. 23. № 2. P. 253.
10. Паначев Ф.И., Кораблева Е.Ю., Шахпаронов М.И. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 7. С. 1875.
11. Keyes T., Kivelson D., Mc Tague J.P. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 5. P. 4096.
12. Patterson G.D., Criffits J.E. // Ibid. 1975. V. 63. № 6. P. 2406.
13. Timmermans J. Physico-chemical constants of pure organic compounds. N.Y.: Elsevier publ., 1950. 693 p.
14. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. 1964. B. 5. Teil II. S. 469.
15. Kasproicz B., Kielich S. // Acta Phys Polon. 1968. V. 33. № 3. P. 495.
16. Золотов В.В., Неручев Ю.А., Отпущенников Н.Ф. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 3. С. 776.
17. Tandy Grubbs W., Macphail R.A. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 22. P. 8688.
18. Zorky P.M., Zorkaya O.N. // Adv. Mol. Str. Res. 1997. V. 3. P. 147.
19. Сейфер А.Л., Разумихин В.Н., Пазынич Р.А. / Журн. структур. химии. 1970. Т. 11. № 6. С. 1113.
20. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. 1972. М.: Изд-во стандартов, 375 с.
21. Shi Xiangian, Bartell L.S. // J. Phys. Chem. 1998. V. 92. № 20. P. 5667.
22. Перельгин И.С., Михайлов Г.П., Алижанов М., Отажонов Ш. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 53. № 1. С. 590.
23. Ланишина Л.В. Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1652.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА β -ФАКТОРОВ КРИСТАЛЛОВ

© 1999 г. Д. А. Князев, А. В. Бочкарев

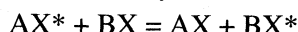
Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева

Поступила в редакцию 29.04.98 г.

Разработан принципиально новый метод расчета основной величины в теории равновесных изотопных эффектов – отношения приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм (“ β -фактора”) для кристаллов (метод основан на определении моментов функции плотности фоновых состояний кристалла из данных по теплоемкости кристалла в диапазоне температур 0–400 К). Показано, что моменты функции плотности фоновых состояний изотопных форм кристалла при полном замещении связаны простыми соотношениями, зависящими от типа решетки и стехиометрии кристалла. С помощью этих соотношений по данным о теплоемкости для одной из изотопных форм кристалла (или из данных для природной смеси изотопов) определены моменты для других изотопных форм и рассчитаны β -фактор кристалла и его температурная зависимость. Благодаря высокой точности доступных термодимических данных уменьшена погрешность расчета β -фактора с 10–15 до 1–2%, что делает разработанный метод наиболее предпочтительным для расчета кристаллов. Показано, что для вычисления β -фактора кристаллов достаточно одного–трех первых четных моментов μ_{2n} ; точность определяется в первую очередь точностью определения из экспериментальных данных значения первого четного момента (μ_2) и в гораздо меньшей степени – точностью последующих моментов μ_{2n} ($n > 1$).

Отношение приведенных статистических сумм по состояниям для изотопных форм (“ β -фактор”) определяет способность вещества концентрировать тяжелый изотоп в процессе изотопного обмена (сродство к тяжелому изотопу). Эта величина играет основную роль как в общей теории равновесного изотопного эффекта, так и в изотопной геохимии стабильных изотопов. Вместе с тем точный расчет β -факторов твердых тел остается нерешенной задачей.

Как известно из общей теории химического равновесного изотопного эффекта, для реакции изотопного обмена между веществами AX и BX



(X* означает тяжелый изотоп элемента X) коэффициент разделения изотопов $\alpha_{X^*/X}$ рассчитывается как

$$\ln \alpha_{X^*/X} = \ln \beta_{AX^*/AX} - \ln \beta_{BX^*/BX},$$

где $\beta_{AX^*/AX}$ и $\beta_{BX^*/BX}$ – β -факторы веществ AX и BX, вычисляемые обычно в гармоническом приближении по формуле Юри [1, 2]. Для кристалла эта формула принимает вид

$$\ln \beta = \sum_{j=1}^{N_{\text{freq}}} \ln \left\{ \frac{\text{sh}[u_j/2] \left[\frac{u_j^*}{u_j} \right]}{\text{sh}[u_j^*/2] \left[\frac{u_j}{u_j^*} \right]} \right\} =$$

$$= \iiint_V \sum_{i=1}^{3l} \ln \left\{ \frac{\text{sh}[u_i(\mathbf{k})/2] \left[\frac{u_i^*(\mathbf{k})}{u_i(\mathbf{k})} \right]}{\text{sh}[u_i^*(\mathbf{k})/2] \left[\frac{u_i(\mathbf{k})}{u_i^*(\mathbf{k})} \right]} \right\} dk_1 dk_2 dk_3, \quad (1)$$

где V – первая зона Бриллюэна, l – число атомов в элементарной ячейке. Здесь $u_i(\mathbf{k}) = hc\nu_i(\mathbf{k})/kT$ – безразмерные так называемые “приведенные” частоты, $\nu_i(\mathbf{k})$ – частоты колебаний (см^{-1}), соответствующие волновому вектору $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$, h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, c – скорость света, T – абсолютная температура, N_{freq} – в формуле (1) и ниже означает общее число колебательных частот кристалла.

В то время как для газов и жидкостей расчет β -фактора и изотопных равновесий с точностью 1–2% – давно отработанная процедура [3], для твердых тел такой расчет встречает существенные трудности. Основная причина этого – очень большое число частот кристалла. Расчет величины $\ln \beta$ по формуле (1) требует знания всех частот (функции плотности фоновых состояний) как для исходного, так и для изотопнозамещенного кристалла. Реально это требование означает использование моделей силового поля, позволяющих построить динамическую матрицу и рассчитать зависимость $\nu_i(\mathbf{k})$. При этом, поскольку силовые постоянные определяются из экспериментальных данных (упругих свойств, данных по рассеянию нейтронов) с невысокой точностью, расчет величины $\ln \beta$ кристалла с использованием моделей даст погрешность не менее 10%, т.е. является скорее оценкой, чем расчетом.

Недостаточная точность модельных подходов и потребность геохимии и других научных дисциплин в точных значениях β -фактора побуждает к разработке непрямых (не использующих модели межатомных сил) методов расчета. Первым

Таблица 1. Максимальная частота ($\nu_{\max}$, см⁻¹) в колебательном спектре кристалла (T , К), при которой сходится ряд (2)

T	$\nu_{\max}$	T	$\nu_{\max}$	T	$\nu_{\max}$
100	437	250	1092	400	1747
150	655	300	1310	450	1965
200	873	350	1528	500	2183

успешным шагом в этом направлении следует считать подход, предложенный Поляковым [4, 5] для расчета β -факторов только моноатомных кристаллов при умеренных и высоких температурах. Суть метода состоит в том, что $\ln\beta$ выражается через изотопную разность колебательных энергий кристалла с помощью термодинамической теории возмущений. Путем последующего дифференцирования по температуре с использованием аналитических разложений $\ln\beta$ оказывается выраженным через теплоемкость.

Однако для металлов метод Полякова дает неверные результаты и непригоден даже для оценки β -фактора. Это неудивительно, поскольку данные по теплоемкости при высоких температурах неинформативны – колебания решетки металлов имеют низкие частоты, при температурах 300 К и выше все они уже возбуждены и мольная теплоемкость различных металлов одинакова и почти постоянна. Квантовые эффекты в теплоемкости металлов проявляются при низких температурах, а в этой области температур метод Полякова использовать нельзя уже по другой причине – он основан на быстрой сходимости ряда термодинамической теории возмущений, а это условие в области низких температур заведомо не выполняется.

В данной работе предлагается новый непрямой метод расчета β -фактора кристаллических твердых тел, позволяющий рассчитывать не только одноатомные решетки, но и многоатомные решетки многих типов. Метод не имеет ограничений по температурной зависимости теплоемкости. При этом расчет моноатомных решеток (простых веществ) не требует даже информации о структуре решетки. Это позволяет значительно увеличить точность расчета $\ln\beta$ и сделать его величиной, пригодной для количественного изучения химии растворов и изотопной геохимии.

ПРИНЦИП МЕТОДА

Функция распределения $\rho(\nu)$ колебательных частот кристалла однозначно определяется своими моментами распределения, т.е. величинами вида

$$\mu_n = \frac{1}{N_{\text{freq}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{freq}}} \nu_i^n = \int_0^{\infty} \nu^n \rho(\nu) d\nu,$$

где n – порядок момента. (Здесь предполагается, что функция распределения нормирована соответствующим образом, так что $\int_0^{\infty} \rho(\nu) d\nu = 1$.) Соответственно и термодинамические функции кристалла (и молекулы) могут быть выражены не только в частотном представлении, но и в виде разложения по моментам, а β -фактор – в виде разложения по изотопным разностям моментов. В формулы для расчета термодинамических свойств входят только четные моменты. Разложение β -фактора по изотопным разностям моментов было предложено Бигеляйзенем для молекул в работе [6]:

$$\begin{aligned} \ln\beta = \frac{N_{\text{freq}}}{N_{\text{atoms}}} & \left\{ \frac{1}{24} \left(\frac{hc}{kT} \right)^2 \delta(\mu_2) - \frac{1}{2880} \left(\frac{hc}{kT} \right)^4 \delta(\mu_4) + \right. \\ & + \frac{1}{181440} \left(\frac{hc}{kT} \right)^6 \delta(\mu_6) - \frac{1}{9676800} \left(\frac{hc}{kT} \right)^8 \delta(\mu_8) + \\ & \left. + \frac{5}{2395008000} \left(\frac{hc}{kT} \right)^{10} \delta(\mu_{10}) - \dots \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

где $\delta(\mu_{2n}) = \mu_{2n} - \mu_{2n}^*$, знак * относится к моменту для кристалла, замещенного на тяжелый изотоп, N_{atoms} – число атомов в кристалле, замещаемых на изотоп.

Выражение (2) было успешно использовано для расчета величин $\ln\beta$ кристаллов в [7]. Ряд (2) сходится при условии $hc\nu_{\max}/kT < 2\pi$; при интересных с точки зрения геохимии температурах (>250 К) это условие выполняется практически для всех кристаллов, за исключением кристаллогидратов с высокими частотами водорода (см. табл. 1). Поскольку ряд (2) является знакопеременным и убывающим, последний учитываемый член ряда одновременно дает верхнюю границу погрешности расчета величины $\ln\beta$.

Определение моментов на основании данных по теплоемкости. Основное преимущество использования моментов заключается в том, что эти величины могут быть определены из экспериментальных данных по теплоемкости кристалла. Разложение непосредственно мольной теплоемкости по моментам (ряд Тирринга) [7]

$$\begin{aligned} C_V = 3N_A k \left(1 - \frac{1}{6 \times 2!} \left(\frac{h}{k} \right)^2 \frac{\mu_2}{T^2} + \frac{3}{30 \times 4!} \left(\frac{h}{k} \right)^4 \frac{\mu_4}{T^4} - \right. \\ \left. - \frac{5}{42 \times 6!} \left(\frac{h}{k} \right)^6 \frac{\mu_6}{T^6} + \dots \right) \end{aligned} \quad (3)$$

сходится очень медленно. Для практического определения моментов этот ряд непригоден. В работе [8] предложен усовершенствованный метод, позволяющий определять из данных по температурной зависимости теплоемкости первые три

четных момента с высокой точностью. Суть этого метода состоит в следующем. Используя функцию Дебая, из экспериментальной зависимости $C_V(T)$ получают зависимость $\Theta_D = \Theta_D(T)$. Разложение температуры Дебая по моментам

$$\Theta_D^2 = \Theta_\infty^2 \{1 - A(\Theta_\infty/T)^2 + B(\Theta_\infty/T)^4 - \dots\} \quad (4)$$

сходится существенно быстрее, чем ряд Тирринга. Здесь $\Theta_\infty = \frac{h}{k} \left(\frac{5\mu_2}{3} \right)^{1/2}$, $A = \frac{3}{100} \left(\frac{\mu_4}{\mu_2^2} - \frac{25}{21} \right)$, $B =$

$$= \frac{1}{1400} \left\{ \left(\frac{\mu_6}{\mu_2^3} - \frac{125}{81} \right) - 100A \right\}. \text{ Построение зависи-}$$

мости Θ_D^2 от $1/T^2$ позволяет путем экстраполяции (при $1/T^2 \rightarrow 0$) получить значение Θ_∞ . Далее, построение зависимости $[1 - (\Theta_D/\Theta_\infty)^2]/(\Theta_\infty/T)^2$ от $(\Theta_\infty/T)^2$ позволяет определить величины A и B в формуле (4) (отсекаемый отрезок дает значение A ; тангенс угла наклона дает значение $-B$) и рассчитать моменты μ_2 , μ_4 и μ_6 .

Вопрос о точности определения моментов с помощью формулы (4) исследован в работе [8]; показано, что относительная погрешность определения μ_2 из термохимических данных не превосходит 2%, $\mu_4 - 5\%$ и $\mu_6 - 20\%$. Ошибка, связанная с использованием в расчетах экспериментальных данных по C_p (вместо C_V), в большинстве случаев не превосходит 1%. Учитывая, что согласно формуле (2) величина $\ln \beta$ определяется в основном величинами μ_2 , и что погрешность гармонического приближения, положенного в основу самого определения понятия β -фактора, также составляет около 1–2%, мы не вносили поправку на термическое расширение и использовали литературные данные по температурным зависимостям величин C_p .

Соотношения между моментами изотопных форм кристалла. Расчет величины $\ln \beta$ по уравнению (2) требует знания моментов для обеих изотопных форм кристалла. Поскольку $2n$ -й момент является следом n -й степени динамической матрицы кристалла, моменты изотопных форм связаны соотношениями, зависящими в общем случае от стехиометрии кристалла, типа решетки и силовых постоянных. Однако для кристаллов типа 1 : 1 и для кристаллов многих других типов можно рассчитать изменение моментов при изотопном замещении, не имея данных ни по силовым постоянным, ни по межатомным расстояниям в кристалле.

Моменты представляют собой симметрические функции характеристического уравнения (функции “ s ” в принятых в алгебре обозначениях), деленные на общее число частот: $\mu_{2n} = s_n/N_{\text{freq}}$,

они связаны с элементарными симметрическими функциями σ_n формулами Ньютона [9]:

$$\sigma_1 = s_1 = N_{\text{freq}} \mu_2, \quad \mu_2 = (1/N_{\text{freq}}) \sigma_1;$$

$$\sigma_2 = s_1^2/2 - s_2/2 = N_{\text{freq}}^2 \mu_2^2/2 - N_{\text{freq}}^2 \mu_4/2,$$

$$\mu_4 = (1/N_{\text{freq}}) (\sigma_1^2 - 2\sigma_2);$$

$$\sigma_3 = s_1^3/6 - s_1 s_2/2 + s_3/3 =$$

$$= N_{\text{freq}}^3 \mu_2^3/6 - N_{\text{freq}}^2 \mu_2 \mu_4/2 + N_{\text{freq}} \mu_6/3, \quad (5)$$

$$\mu_6 = (1/N_{\text{freq}}) (\sigma_1^3 - 3\sigma_1 \sigma_2 + 3\sigma_3);$$

$$\sigma_4 = s_1^4/24 - s_1^2 s_2/4 + s_2^2/8 + s_1 s_3/3 - s_4/4 =$$

$$= N_{\text{freq}}^4 \mu_2^4/24 - N_{\text{freq}}^3 \mu_2^2 \mu_4/4 + N_{\text{freq}}^2 \mu_4^2/8 +$$

$$+ N_{\text{freq}}^2 \mu_2 \mu_6/3 - N_{\text{freq}} \mu_8/4,$$

$$\mu_8 = (1/N_{\text{freq}}) (\sigma_1^4 - 4\sigma_1^2 \sigma_2 + 4\sigma_1 \sigma_3 + 2\sigma_2^2 - 4\sigma_4).$$

Величины, по крайней мере трех первых четных моментов, для одной из изотопных форм (для природного кристалла) определяются из термохимических данных, как описано выше. Формулы (5) позволяют определить нужную для расчета $\ln \beta$ величину – изотопное отношение величин μ_{2n} и μ_{2n}^* . Поскольку число частот кристалла N_{freq} огромно (равно утроенному числу атомов в кристалле), для любой пары σ_i и σ_i^* (например, для σ_3) можно записать

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_3^*}{\sigma_3} &= \lim_{N_{\text{freq}} \rightarrow \infty} \left\{ \left(\frac{N_{\text{freq}}^3 \mu_2^{*3}}{6} - \frac{N_{\text{freq}}^2 \mu_2^* \mu_4^*}{2} + \right. \right. \\ &+ \left. \frac{N_{\text{freq}} \mu_6^*}{3} \right) / \left(\frac{N_{\text{freq}}^3 \mu_2^3}{6} - \frac{N_{\text{freq}}^2 \mu_2 \mu_4}{2} + \frac{N_{\text{freq}} \mu_6}{3} \right) \Big\} = \\ &= \lim_{N_{\text{freq}} \rightarrow \infty} \left\{ \left(\frac{\mu_2^{*3}}{6} - \frac{\mu_2^* \mu_4^*}{2 N_{\text{freq}}} + \frac{\mu_6^*}{3 N_{\text{freq}}^2} \right) / \left(\frac{\mu_2^3}{6} - \frac{\mu_2 \mu_4}{2 N_{\text{freq}}} + \right. \right. \\ &+ \left. \left. \frac{\mu_6}{3 N_{\text{freq}}^2} \right) \right\} = \frac{\mu_2^{*3}}{\mu_2^3} = \left(\frac{\sigma_1^*}{\sigma_1} \right)^3. \end{aligned}$$

При этом предельном переходе члены типа $\mu_2 \mu_4 / 2 N_{\text{freq}}$, $\mu_6 / 3 N_{\text{freq}}^2$ и все другие члены, содержащие N_{freq} в знаменателе, стремятся к нулю, поскольку величина любого момента μ_{2n} частотного спектра кристалла есть величина, ограниченная сверху:

$$\mu_{2n} = \frac{1}{N_{\text{freq}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{freq}}} v_i^{2n} \leq \frac{1}{N_{\text{freq}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{freq}}} v_{\text{max}}^{2n} = v_{\text{max}}^{2n},$$

где v_{max} – максимальная частота в фоновом спектре кристалла. То есть, любой момент μ_{2n} всегда

Таблица 2. Соотношения между изотопными моментами μ_2 и μ_2^* для кристаллических решеток (изотопное замещение происходит по атому А)

Тип решетки и стехиометрия	Соотношение μ_2^*/μ_2
Моноатомные решетки всех типов	$\left(\frac{1}{m_A^*}\right) / \left(\frac{1}{m_A}\right)$
Двухатомные решетки типа АВ	$\left(\frac{1}{m_A^*} + \frac{1}{m_B}\right) / \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)$

Примечание. Для моноатомных решеток соотношения являются строгими равенствами.

меньше или равен $2n$ -й степени максимальной частоты. Поэтому для кристалла мы можем записать

$$\sigma_n^*/\sigma_n \cong (\sigma_1^*/\sigma_1)^n. \quad (6)$$

Именно уравнение (6) делает расчет возможным. Соотношения (5), представляющие моменты μ_{2n} как функции σ_i , представляют собой суммы членов, соизмеримых по величине. Однако в силу соотношения (6) каждый момент μ_{2n}^* равен моменту μ_{2n} , умноженному на $(\sigma_1^*/\sigma_1)^n$. Например, для μ_6 имеем

$$\begin{aligned} \frac{\mu_6^*}{\mu_6} &= \frac{\sigma_1^{*3} - 3\sigma_1^*\sigma_2^* + 3\sigma_3^*}{\sigma_1^3 - 3\sigma_1\sigma_2 + 3\sigma_3} = \\ &= \frac{(\sigma_1^*/\sigma_1)^3 (\sigma_1^3 - 3\sigma_1\sigma_2 + 3\sigma_3)}{(\sigma_1^3 - 3\sigma_1\sigma_2 + 3\sigma_3)} = \left(\frac{\sigma_1^*}{\sigma_1}\right)^3 = \left(\frac{\mu_2^*}{\mu_2}\right)^3 \end{aligned}$$

и аналогично для всех других μ_{2n} , $n > 1$:

$$\mu_{2n}^*/\mu_{2n} = (\mu_2^*/\mu_2)^n. \quad (7)$$

В свою очередь, величины $\mu_2 = \sigma_1$ представляют собой следы соответствующих динамических матриц и связаны между собой простыми и хорошо известными соотношениями, приведенными в табл. 2. Таким образом, определив из эксперимента несколько первых моментов функции распределения колебательных частот кристалла для одной изотопной формы или для природной смеси изотопов, можно по формуле (7) рассчитать моменты изотопнозамещенного кристалла и затем рассчитать искомую величину $\ln\beta$ по формуле (2).

ПРИМЕРЫ КОНКРЕТНЫХ РАСЧЕТОВ

Приведенные в литературе для подавляющего большинства веществ теплоемкости представляют собой усредненные величины, определенные для природного изотопного состава. Поэтому требуемые для расчета β -фактора моменты изотопных форм кристалла определяются по формулам, приведенным в табл. 2, причем в качестве момента m_A , соответствующего экспериментальным моментам, берется атомная масса, соответствующая природной смеси изотопов.

Для кристаллов типа NaCl замещаемые атомы составляют половину всех атомов в решетке, поэтому величина $N_{\text{freq}}/N_{\text{atoms}}$ в формуле (2) равна 6. Результаты расчета $\ln\beta$ для кристаллов LiF и MgO приведены в табл. 3. При расчете использовались данные по температурной зависимости теплоемкости для LiF из [10], из этих данных по описанной выше методике были определены следующие величины моментов: $\mu_2 = 150759.04 \text{ см}^{-2}$,

Таблица 3. Результаты расчета $\ln\beta$ для кристаллов LiF ($^7\text{LiF}/^6\text{LiF}$) и MgO ($^{26}\text{MgO}/^{24}\text{MgO}$), M_1 , M_2 , M_3 – первый, второй и третий члены ряда (2)

T, K	MgO				LiF			
	M_1	$-M_2$	M_3	$\ln\beta$	M_1	$-M_2$	M_3	$\ln\beta$
100	0.282	0.225	0.316	0.372	0.941	0.697	0.829	1.073
150	0.125	0.045	0.028	0.108	0.418	0.138	0.073	0.353
200	0.0704	0.0141	0.0049	0.0612	0.235	0.044	0.013	0.205
300	0.0313	0.0028	0.0004	0.0289	0.1045	0.0086	0.0011	0.0971
400	0.0176	0.0009	8×10^{-5}	0.0168	0.0588	0.0027	0.0002	0.0563
500	0.0113	0.0004	2×10^{-5}	0.0109	0.0376	0.0011	0.0001	0.0366
600	0.00782	0.0002	7×10^{-6}	0.00765	0.0261	0.0005	0.000018	0.0256
700	0.00575	9×10^{-5}	3×10^{-6}	0.00565	0.0192	0.0003	7×10^{-6}	0.0189
800	0.00440	6×10^{-5}	1×10^{-6}	0.00435	0.0147	0.0002	3×10^{-6}	0.0145
900	0.00348	3×10^{-5}	6×10^{-7}	0.00344	0.0116	0.0001	2×10^{-6}	0.0115
1000	0.00282	2×10^{-5}	3×10^{-7}	0.00279	0.00941	7×10^{-5}	8×10^{-7}	0.00934

$\mu_4 = 3.0748 \times 10^{10} \text{ см}^{-4}$, $\mu_6 = 7.0425 \times 10^{15} \text{ см}^{-6}$. При расчете для MgO использовались значения моментов, определенные в [11]: $\mu_2 = 175\,910 \text{ см}^{-2}$, $\mu_4 = 4.12 \times 10^{10} \text{ см}^{-4}$, $\mu_6 = 1.18 \times 10^{16} \text{ см}^{-6}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учитывая, что в литературе имеются многочисленные данные по температурным зависимостям теплоемкостей солей и минералов, можно считать предлагаемый нами метод расчета на сегодняшний день наиболее точным и доступным методом расчета β -факторов твердых тел. Следует также отметить, что предлагаемый метод может быть применен не только для кристаллов, но и для аморфных твердых тел и полимеров.

Один из авторов (А.В. Бочкарев) выражает признательность Международной Соросовской программе образования в области точных наук (ISSEP) за финансовую поддержку (грант № 723d).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bigeleisen J., Mayer M.-G.* // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. № 5. P. 261.
2. *Urey H.C.* // J. Chem. Soc. 1947. № 4 (April). P. 562.
3. *Князев Д.А., Мясоедов Н.Ф., Бочкарев А.В.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 2. С. 384.
4. *Polyakov V.B., Kharlashina N.N.* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. V. 59. № 12. P. 2561.
5. *Поляков В.Б.* Равновесное распределение изотопов в системе CO₂-графит // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 2. С. 346.
6. *Bigeleisen J.* Proc. Intern. Symp. Isotope Separation. Amsterdam, 1957. P. 121(1958).
7. *Сазонов А.В., Бочкарев А.В., Магомедбеков Э.П., Озеров Р.П.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1903.
8. *Barron T.H.K., Berg W.T., Morrison J.A.* // Proc. Royal Soc. 1957. V. 242. № 1231. P. 478.
9. *Korn G.A., Korn T.M.* Mathematical handbook for scientists and engineers. 2nd ed. N. Y.: McGraw-Hill, 1968.
10. *Clusius K., Eichenauer W.* // Z. Naturforsch. 1956. B. 11A. Heft 9. S. 715.
11. *Barron T.H.K., Berg W.T., Morrison J.A.* // Proc. Royal Soc. 1957. V. 250. № 1260. P. 70.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ХИТОЗАНА И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ СРЕД

© 1999 г. В. В. Самонин, И. Ю. Амелина, Ю. Н. Ведерников, В. А. Доильницын
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)
Поступила в редакцию 10.03.98 г.

Определены основные сорбционные характеристики образцов хитозана. Выявлена их зависимость от молекулярной массы. Исследованы возможность и перспективы получения сорбционно-активных материалов на основе хитозана, нанесенного на пористые носители.

Хитозан – продукт дезацетилирования хитина, получаемый путем обработки хитина концентрированным раствором едкого натра [1]. Благодаря наличию в своем составе аминогрупп, он обладает свойствами образовывать хелатные соединения с катионами тяжелых металлов и радионуклидами. Хитозан является экологически чистым сорбентом природного происхождения с богатейшей возобновляемой сырьевой базой для его производства, чем также обусловлен интерес к его использованию в процессах очистки жидких сред от примесей различной природы.

Широкий комплекс физико-химических и биологических свойств хитина и его производных служит основанием для широкого применения этих веществ в различных областях промышленности: медицинской, косметической, пищевой, текстильной, в сельском хозяйстве, а также для очистки сточных вод [1, 2]. Хитозан и его производные используются в качестве флокулянта, применяемого при концентрировании коллоидных материалов различной природы и происхождения. С увеличением степени дезацетилирования хитина эффективность флокуляции возрастает [1]. Хитозан применяется для селективного извлечения ионов тяжелых металлов из различных водных стоков, в частности, для извлечения радиоактивных изотопов. Наряду с этим, хитозан может быть использован в составе многокомпозиционных адсорбентов для адсорбции кислых красителей при очистке сточных вод. Его сорбционная емкость, составляющая 421 мг/г, значительно превышает аналогичную характеристику активированного угля [2].

В настоящей работе изучались образцы хитозана, полученные из хитина краба, с различной молекулярной массой (M). Крайне низкая удельная поверхность ($s_{уд}$), определенная по аргону [3], отсутствие поглотительной способности по бензолу – веществу, не приводящему к набуханию хитозана, а также наличие сравнительно высокой поглотительной емкости по парам воды, опреде-

ленной эксикаторным методом [4] (табл. 1), свидетельствуют о том, что все образцы хитозана практически не имеют объема сорбирующих пор, но вместе с тем обладают гидрофильными свойствами и набухают в воде

Для исследуемых образцов хитозана по стандартной методике была определена полная статическая обменная емкость (ПСОЕ) по катионам Na [5] (табл. 2). Расчет отношения γ экспериментальной величины ПСОЕ к теоретической для каждого образца, т.е. доля реализуемой емкости материала, показал, что для образца хитозана с промежуточным значением $M = 400$ тыс. а. е. м. ПСОЕ по катионам Na максимальна и реализуется наиболее полно. Под теоретической обменной емкостью понимается емкость, рассчитанная на основании обменного механизма поглощения катионов хитозаном при условии использования всех его активных групп.

Наряду с исследованием поглотительной способности хитозана по катионам Na, в работе оп-

Таблица 1. Удельная поверхность и сорбционная емкость хитозана по парам воды (a'_s) и бензола (a_s), x – степень дезацетилирования

Хитозан	$M \times 10^{-3}$, а. е. м.	x , %	$s_{уд}$, м ² /г	a_s , см ³ /г	a'_s , см ³ /г
1	60–80	80	0.27	0.00	0.12
2	400	82	0.20	0.00	0.14
3	800	82	0.13	0.00	0.12

Таблица 2. ПСОЕ хитозана с различной молекулярной массой по катионам Na

Хитозан	ПСОЕ, мг-экв/г	ПСОЕ, мг/г	γ , %
1	2.64	60.7	56.7
2	3.24	74.5	86.6
3	2.54	58.4	44.9

ределялись сорбционные характеристики данных материалов по отношению к Cu(II) . Изучение процесса адсорбции катионов Cu(II) проводилось оптическим методом с помощью колориметра фотоэлектрического концентрационного типа КФК-2. Изотермы адсорбции представлены на рис. 1. Их анализ свидетельствует о том, что хитозан имеет значительную величину адсорбции по катионам Cu(II) и из исследованных материалов (природный цеолит клинотиллит, промышленный катионит КУ-2-8, газобетон, углеродная ионообменная ткань АУТМ 3-18а) уступает лишь сильнокислотному катиониту КУ-2-8, причем необходимо отметить крутой подъем изотерм для образцов хитозана в области малых концентраций, не наблюдающийся для других материалов, за исключением КУ-2-8. Ступенчатый характер изотермы 3, по всей вероятности, объясняется, во-первых, наличием у сорбента пор различных типов [6], в связи с чем адсорбция в порах с определенным размером сопровождается соответствующим подъемом изотермы, а во-вторых, изменением в зависимости от концентрации раствора (и, как следствие, от pH) формы существования и механизма поглощения сорбируемого иона [7].

Были изучены также кинетические закономерности процесса поглощения катионов Cu(II) образцами хитозана с различной величиной M (рис. 2). Анализ полученных кривых показывает, что за первые 2 часа протекания процесса поглощения емкость реализуется на ~50%, причем максимальную сорбционную емкость имеет образец с промежуточным значением M , как и в случае поглощения катионов Na . Возможно, этот эффект (также как и замеченный ранее при исследовании поглотительной способности хитозана по ионам Na) обусловлен более высоким сродством данного образца к воде, о чем свидетельствуют представленные в табл. 2 данные. Указанный эффект в свою очередь способствует более высокой способности образца к набуханию, приводящей к большей доступности ионогенных групп. Скорость отработки сорбционной емкости хитозана повышается с увеличением M , что можно заметить при сопоставлении данных табл. 1 и рис. 2.

Сравнение сорбционной емкости по катионам Cu(II) и Na для каждого из образцов показывает, что по катионам Na поглотительная способность материалов значительно выше. По всей вероятности, данное явление объясняется различными механизмами поглощения катионов металлов хитозаном. При этом максимальной емкостью по катионам Cu(II) , как и по ионам Na , обладает образец хитозана с промежуточным значением M .

Такие свойства хитозана позволяют считать его перспективным материалом, с использованием которого возможно осуществлять глубокую очистку водных растворов от катионов различ-

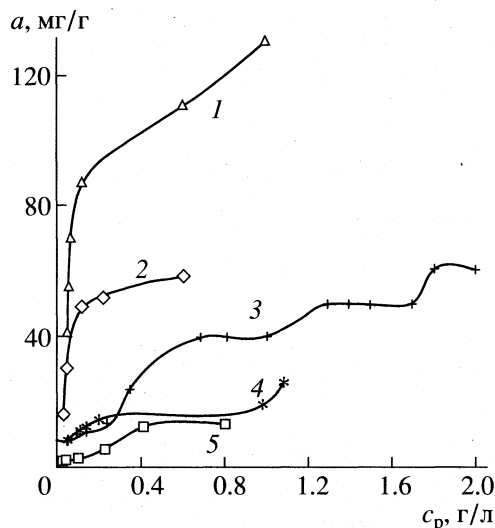


Рис. 1. Изотермы адсорбции катионов Cu(II) : 1 — на катионите КУ-2-8, 2 — на хитозане 3 (см. табл. 1), 3 — на газобетоне, 4 — на углеродной ионообменной ткани АУТМ 3-18а, 5 — на природном цеолите клинотиллите.

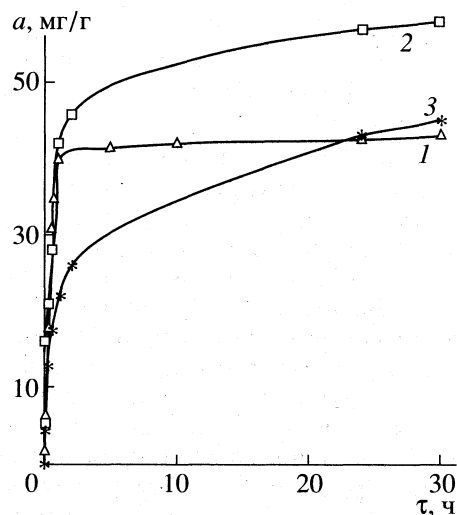


Рис. 2. Кинетические кривые процесса поглощения катионов Cu(II) образцами хитозана 1(1), 2 (2) и 3 (3). Величина адсорбции при длительности экспозиции 240 ч составляет 44.1 (1), 74.2 (2) и 57.6 мг/г (3).

ных металлов. Традиционный метод регенерации ионитов кислотами в случае хитозана неприменим, так как хитозан растворяется даже в сильно разбавленных кислотах. Решением данной проблемы может служить стандартный прием подшивания полимера, приводящий к повышению его стойкости и снижению растворимости.

Изучение поглотительной емкости хитозана по радионуклидам ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{90}Y (табл. 3) также свидетельствует о перспективности его применения для глубокой очистки водных сред от ионов метал-

Таблица 3. Сорбционная емкость хитозана и катионита КУ-2-8 по радионуклидам и изменение pH среды в процессе сорбции

Сорбент	K_p по катионам		pH _{исх}	pH _{кон}
	^{137}Cs	^{90}Sr и ^{90}Y		
Хитозан	4.1×10^2	6.3×10^2	6.4	7.2
КУ-2-8	2.8×10^2	8.7×10^2	6.4	6.8

лов, в том числе и радиоактивных. Сорбция радионуклидов производилась из раствора с удельной активностью $\sim 10^6$ Бк/л, содержащего наряду с радиоактивным ионом также CaCl_2 с концентрацией 4 мг-экв/л для имитации солевого состава среднеминерализованных вод. Масса исследуемого вещества составляла 0.01 г, объем раствора 10 мл, время сорбции 5 ч. Константа равновесия была рассчитана следующим образом:

$$K_p = \frac{(I_1 - I_2)V}{I_2 m},$$

где I_1 – исходная удельная активность раствора, Бк/л; I_2 – равновесная удельная активность раствора, Бк/л; V – объем раствора, мл; m – масса навески сорбента, г.

Как указывалось выше, сорбционная емкость всех образцов хитозана реализуется неполно, что свидетельствует о целесообразности попытки нанесения хитозана на поверхность пористого носителя для обеспечения максимальной развернутости его поверхности и повышения доступности всех активных ионогенных групп. На пользу данного приема указывает также необходимость получения сорбирующего материала в виде гранул или зерен, в отличие от чистого хитозана, представляющего собой в набухшем состоянии желеобразную бесформенную массу, что в значительной степени затрудняет его использование в динамических процессах при очистке движущихся жидких сред. В процессе работы было получено четыре образца, на поверхность которых нанесен хитозан – на основе гранул газобетона, обожженной глины и каменноугольного кокса, а также во-

локон лавсана (содержание хитозана в этом образце составляло 6.2 мас. %) (табл. 4).

Для образца “газобетон–хитозан” удельная поверхность по сравнению с носителем увеличилась более чем в 2 раза, из чего можно сделать вывод об “ажурной” структуре хитозана на поверхности газобетона, резко повлиявшей на величину $s_{\text{уд}}$ образца (поверхность газобетона имеет слабощелочную реакцию, вероятно, повлиявшую на формирование структуры пленки хитозана). Этим фактом можно объяснить повышение величины адсорбции паров бензола (a_s) по сравнению с носителем и хитозаном, которое обусловлено поглощением молекул бензола пористой структурой материала. Для образца обожженная глина–хитозан заметного изменения поглощательной способности по сравнению с исходным материалом не произошло, о чем свидетельствует отсутствие изменения $s_{\text{уд}}$ и a_s по парам воды и бензола. Для образцов кокс–хитозан и лавсан–хитозан сорбционные емкости по парам воды и бензола также остались на прежнем уровне по сравнению с исходными материалами-носителями.

Для образцов носитель–хитозан были определены сорбционные характеристики по отношению к катионам Cu(II) . При проведении эксперимента замечено, что повышение концентрации катионов Cu(II) в исходном растворе (и, как следствие, понижение его pH от 4.90 до 4.35) приводит к уменьшению емкости хитозана по катионам Cu(II) (рассчитываемой по разности между равновесной и конечной концентрациями, при определении концентрации раствора методом градуировочного графика путем измерения оптической плотности). В процессе работы также установлено, что повышение оптической плотности раствора происходит за счет влияния хитозана, вышедшего в раствор с поверхности КМ. Количество растворенного хитозана в относительных единицах было определено путем анализа наложения спектров поглощения растворов, содержащих катионы Cu(II) и хитозан. При этом выявлено, что изменение pH от 4.90 до 4.35 приводит к увеличению количества хитозана, вышедшего в раствор из КМ, причем особенно заметен этот

Таблица 4. Сорбционные характеристики материалов-носителей и композиционных материалов (КМ) состава “носитель–хитозан”

Материал-носитель	Характеристики носителей			Характеристики КМ		
	$s_{\text{уд}}$, м ² /г	a_s , см ³ /г	a'_s ($p/p_s = 0.85$), см ³ /г	$s_{\text{уд}}$, м ² /г	a_s , см ³ /г	a'_s ($p/p_s = 0.85$), см ³ /г
Газобетон	28.0	0.18	0.12	74.0	0.26	0.14
Обож. глина	14.0	0.10	0.02	14.3	0.08	0.03
КУ-кокс	0.3	0.03	0.04	–	0.01	0.02
Лавсан	0.6	–	–	–	0.03	0.02

эффект для образцов лавсан–хитозан и обожженная глина–хитозан. Наименьшее фоновое влияние вышедшего в раствор хитозана наблюдается при малых значениях концентрации (рН в области 6–7). Анализ полученных данных показывает, что емкость материала лавсан–хитозан при длительности экспозиции 2 сут максимальна среди исследуемых образцов и составляет ~15 мг/г. Произведенный пересчет сорбционной емкости на чистый хитозан позволили получить ее величину (270 мг/г), значительно превышающую емкость массивного хитозана по катионам Cu(II). При этом толщина пленки нанесенного на носитель хитозана, как свидетельствует расчет, составляет ~1 мкм.

Таким образом, нами показано, что наиболее высокой сорбционной емкостью по катионам Cu(II) обладает хитозан с молекулярной массой 400 тыс. а. е. м., которая значительно превосходит поглотительную способность клиноптилолита и газобетона и несколько уступает поглотительной способности синтетического промышленного катионита КУ-2-8. Аналогичная зависимость величины сорбционной емкости для образцов хитозана наблюдается по катионам Na. Установлено, что сорбционная способность хитозана по радионуклидам ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Y находится на уровне аналогичной характеристики промышленного катионита КУ-2-8. Нанесение хитозана на пористую

основу позволяет в значительной степени расширить границы использования ионообменного материала. Полученный композиционный сорбирующий материал типа носитель–хитозан также можно рекомендовать для ионообменной очистки воды в динамических сорбционных процессах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мышкина Л.А., Луценко В.В., Низовский А.Ю. Хитин, хитозан: получение, свойства, применение. Химико-фармацевтическое производство: Обзорная информация. М.: ВНИИСЭНТИ, 1991. Вып. 4. 36 с.
2. 4-я Всероссийская конф. "Производство и применение хитина и хитозана". М.: ВНИРО, 1995. 136 с.
3. Ворожбитова Л.Н., Ивахнюк Г.К., Колосенцев С.Д., Черепов А.Г. Хроматографические методы исследования свойств высокодисперсных пористых тел. Лабораторный практикум. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1991. 76 с.
4. Бойкова Г.И., Пулеревиц М.Я. Измерение изотерм сорбции паров органических веществ на различных адсорбентах в динамических условиях. Методические указания к лабораторным работам. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1983. 24 с.
5. ГОСТ 20255.2-89 "Иониты. Методы определения статической обменной емкости".
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 408 с.
7. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ДЕСОРБЦИЯ ИЗОТОПОЗАМЕЩЕННЫХ МОЛЕКУЛ С ПОВЕРХНОСТИ ТЕФЛОНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ ВОДОРОДА

© 1999 г. В. П. Гранкин*, Н. А. Савинков*, В. В. Стыров*, Ю. И. Тюрин**

* Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

** Томский политехнический университет

Поступила в редакцию 16.03.98 г.

Исследован канал аккомодации энергии гетерогенной химической реакции, связанный с колебательно-колебательным ($V-V$) обменом между продуктом химической реакции и молекулами адсорбционного слоя. Показано, что рекомбинация атомов водорода на поверхности тефлона, предварительно заполненной молекулами D_2O , HDO , H_2O , приводит к неравновесной десорбции молекул воды за счет

передачи энергии от колебательно-возбужденных молекул водорода H_2^V – L , образовавшихся на поверхности при гетерогенной рекомбинации атомов H , к адсорбированным молекулам. Обнаружено, что скорость гетерогенной рекомбинации атомов и неравновесной десорбции молекул адсорбата периодически изменяется со временем экспозиции в пучке $H + H_2$. Рассмотрен кинетический механизм

$V-V$ -релаксации молекул H_2^V на поверхности тефлона с адсорбционным слоем.

При взаимодействии атомов или радикалов из газовой фазы с атомами или радикалами на поверхности твердого тела выделяется энергия в несколько электронвольт на элементарный акт, которая первоначально локализована на вновь образованных связях. Дальнейшее рассеяние энергии может происходить с передачей этой энергии: 1) фононам решетки [1], 2) в собственные поступательные степени свободы релаксирующей молекулы как целого [2, 3], в том числе колебательно-и/или электронно-возбужденной [4], 3) во вращение релаксирующей молекулы [5], 4) электроном проводимости металлов [6], 5) электроном валентной зоны [7] и примесных центров в полупроводниках и диэлектриках [8].

Адсорбция и рекомбинация на поверхности легких атомов может приводить к появлению на поверхности высоковозбужденных молекул с локальными частотами внутримолекулярных колебаний, превышающими частоты фононного спектра кристалла, что затрудняет передачу энергии фононам решетки. Так, при рекомбинации атомов водорода на платине молекулы H_2 уносят ~70% энергии [9]. Энергия локальных колебаний может почти резонансно передаваться во внутримолекулярные связи адсорбированных на поверхности того же или иного сорта частиц. Благодаря взаимодействию внутримолекулярных колебаний с адсорбированными возможны процессы стимулированной десорбции [10] частиц из адсорбционного слоя за счет энергии каталитической реакции, протекающей на поверхности. В работе [11]

высказана гипотеза о том, что гетерогенный каталитический процесс ускоряется, если какая-либо частота колебаний адсорбированной молекулы совпадает с одной из частот фононного спектра катализатора. Можно предположить, что носителем резонансных частот может выступать сам адсорбционный слой, где возможна резонансная передача колебательной энергии от колебательно-возбужденной молекулы, образовавшейся в результате гетерогенной реакции, к соседним молекулам, находящимся в основном состоянии ($V-V$ -обмен). Релаксация возбужденных (за счет $V-V$ -обмена) частиц в адсорбционном слое, в свою очередь, будет происходить по одному из рассмотренных выше каналов, в том числе посредством $V-T$ -релаксации (неравновесная десорбция).

В работах [12–14] экспериментально показано, что аккомодация энергии гетерогенной химической реакции через адсорбционный слой на сотни процентов изменяет скорость реакции. В данной работе выполнены систематические исследования этого явления на примерах систем “пучок атомов H –поверхность тефлона”.

Измерения выполняли на установке с молекулярными пучками. Техника эксперимента описана в работе [14].

На поверхность тефлона с преадсорбированной водой (время адсорбции воды $t = 1$ мин, $P_{H_2O, HDO, D_2O} = 18$ Торр) направляли атомно-молекулярный пучок водорода $H + H_2$ с плотностью потока атомов H , равной $j \approx 2.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. При

этом регистрировали масс-спектр десорбирующихся продуктов и методом люминесцентного зонда [15] определяли интенсивность рекомбинации ($\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$) атомов Н на поверхности тефлона — γ (здесь γ — коэффициент гетерогенной рекомбинации атомов). Спад интенсивности I линий воды в масс-спектрах определяется, в основном, ее равновесной десорбцией с поверхности тефлона и имеет экспоненциальный характер (см. рис. 3 в работе [14]). Вместе с этим при “выключении” атомов в пучке Н + H_2 (выключение разряда) было обнаружено [12, 13] резкое уменьшение интенсивности линий в масс-спектрах H_2O (HDO, D_2O) на величину ΔI , составляющую $\sim 20\%$ от полной интенсивности линии $I + \Delta I$, обусловленной десорбцией молекул H_2O (HDO, D_2O) с поверхности тефлона. Добавка ΔI имеет неравновесный характер и связана с передачей энергии от колебательно-возбужденной молекулы $\text{H}_2^{\text{v}}-\text{L}$, образовавшейся на поверхности тефлона при рекомбинации газофазного атома Н с хемосорбированным атомом Н–L. Включение атомного пучка Н после короткой паузы приводило к скачкообразному росту интенсивности десорбции молекул всех изотопов воды с поверхности. Интенсивность неравновесной десорбции увеличивалась с ростом j .

О связи неравновесной добавки ΔI линии H_2O (HDO, D_2O) с рекомбинацией атомов Н свидетельствует корреляция в поведении неравновесной добавки ΔI линий и величины γ для поверхности, заполненной изотопозамещенными молекулами H_2O , HDO и D_2O (рис. 1а, 1б). То есть, чем интенсивнее идет передача энергии от непрореагировавших молекул $\text{H}_2^{\text{v}}-\text{L}$ в адсорбционный слой молекул, сопровождающаяся колебательным возбуждением последних ($V-V$ -обмен) и их неравновесной десорбцией ($V-T$ -обмен), тем больше скорость рекомбинации атомов Н на поверхности тефлона (рост величины γ). Данные процессы могут протекать с большой вероятностью, так как энергия колебательных квантов $\text{H}_2^{\text{v}}-\text{L}$ в ангармоническом внутримолекулярном потенциале $(\text{H}-\text{H})^{\text{v}}-\text{L}$ на нижних колебательных уровнях превышает энергию фононов $\hbar\omega$ в тефлоне более чем в три раза (затруднен многофазонный процесс релаксации в тефлоне).

Зависимость относительной интенсивности линий $\Delta I(t)/I(t)$, связанной с неравновесной десорбцией молекул H_2O (HDO, D_2O), от времени воздействия пучка атомов водорода (времени десорбции $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$ (HDL–L, $\text{D}_2\text{O}-\text{L}$) с поверхности) имеет осциллирующий характер (рис. 1б). Осцилляции в величинах $\Delta I(t)/I(t)$ идут синхронно с осцилляциями коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов водорода $\gamma(t)$ и находятся в противофазе с концентрацией атомов Н в колбе. За концентрацией

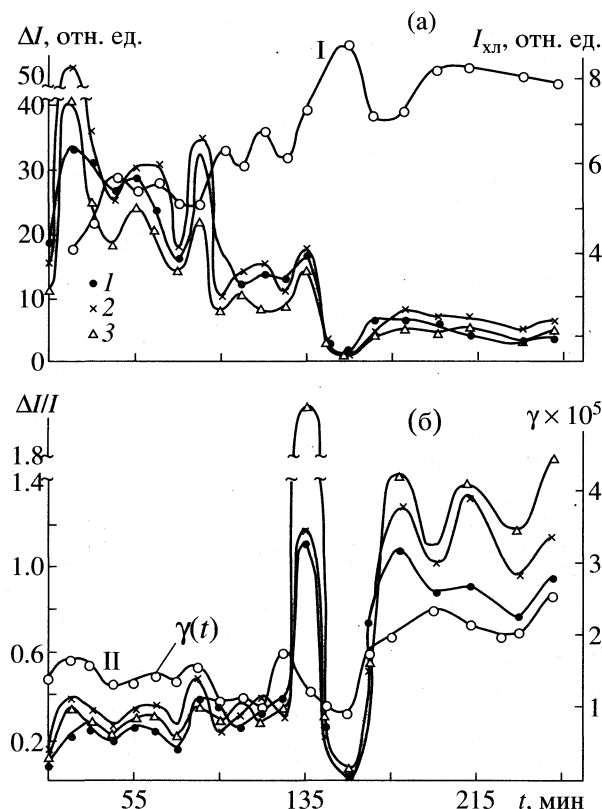


Рис. 1. Зависимости интенсивности неравновесной десорбции молекул D_2O (1), HDO (2), H_2O (3) с поверхности тефлона Ф-10 (а), относительной величины неравновесной десорбции изотопозамещенных молекул воды (б), коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов водорода (кривая II) и интенсивности гетерогенной хемилюминесценции зонда, помещенного в колбу (кривая I), от времени экспозиции в пучке Н + H_2 ; $T = 295 \text{ K}$, $j \approx 2.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{с}^{-1}$.

атомов Н в колбе следили по интенсивности свечения люминесцентного зонда.

Подобные колебания могут быть объяснены следующим образом. Эксперимент показывает (рис. 2), что при больших заполнениях поверхности тефлона молекулами воды время жизни атомов Н в колбе велико, так как атомы Н не адсорбируются на поверхности, заполненной водой (эффект блокировки центров адсорбции атомов Н). По мере десорбции молекул $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$ (далее, для краткости, изотопы не перечисляем) с тефлона на поверхности появляются места, свободные от них. На этих участках начинается адсорбция атомов Н, увеличивается скорость рекомбинации атомов Н с образованием связей $\text{H}_2^{\text{v}}-\text{L}$ и последующей стабилизацией колебательной энергии молекул $\text{H}_2^{\text{v}}-\text{L}$ в адсорбированный слой $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$. Тем самым увеличивается неравновесная десорбция молекул $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$ и ее изотопов с поверхности. Однако по мере удаления молекул $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$ с данного

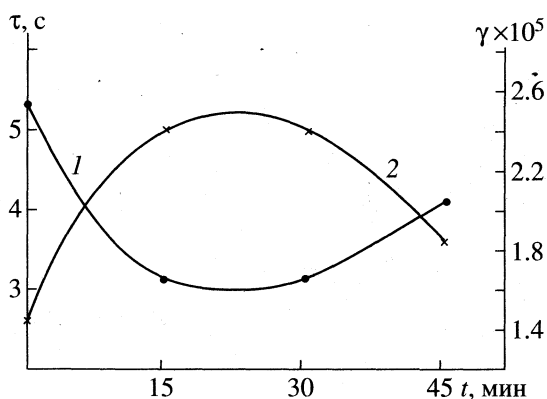


Рис. 2. Зависимости времени жизни атомов в колбе (1) и коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов водорода на поверхности тефлона Φ-10 (2) от времени предварительной обработки тефлонового покрытия колбы парами H_2O при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ Торр, $T = 295$ К.

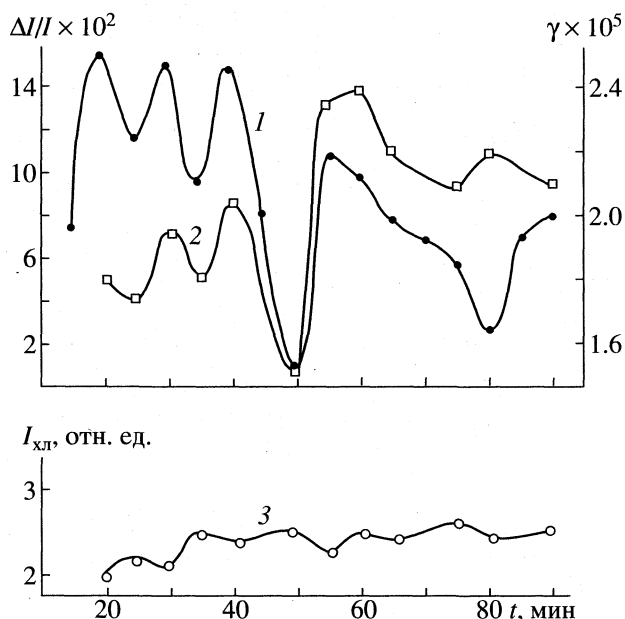


Рис. 3. Зависимости относительной величины неравновесной десорбции молекул водорода (1) с поверхности тефлона Φ-10, коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов водорода (2) и интенсивности хемилюминесценции зонда, помещенного в колбу (3), от времени экспозиции в пучке $\text{H} + \text{H}_2$; $T = 295$ К, $j = 2.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

участка поверхности будет затруднена стабилизация вновь образуемых связей $(\text{H}-\text{H})^{\text{v}}-\text{L}$ и ускорится их распад $(\text{H}-\text{H})^{\text{v}}-\text{L} \rightarrow \text{H}-\text{L} + \text{H}-\text{L}$, $\text{H} + \text{H}-\text{L}$, что приведет к уменьшению коэффициента γ и скорости неравновесной десорбции $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$. Уменьшение скорости рекомбинации атомов H на поверхности может быть вызвано и блокировкой мест адсорбции атомов стабилизировавшимися молекулами H_2-L .

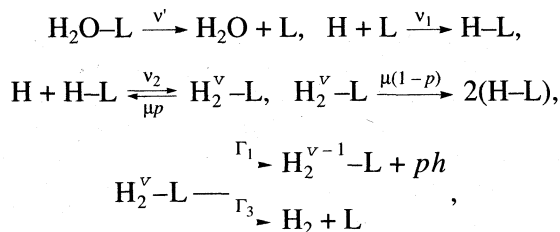
При малых заполнениях поверхности адсорбированной водой (N_{13}) становится маловероятной передача энергии от $\text{H}_2^{\text{v}}-\text{L}$ к $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$, так как для квадруполь-дипольного механизма переноса энергии $\nu^* \sigma'' = \nu_0^* (N_{13})^3$, где $\nu^* \sigma''$ — скорость обмена колебательными квантами между $\text{H}_2^{\text{v}}-\text{L}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$, N_{13} — поверхностная концентрация молекул $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$. Поэтому осцилляции величин γ при больших временах t не связаны с адсорбированной водой, а могут быть обусловлены наличием адсорбированного слоя, образованного продуктами гетерогенной реакции — H_2-L .

На рис. 3 представлены зависимости от времени коэффициента γ , относительной величины неравновесной десорбции молекул водорода с поверхности тефлона $(\Delta I/I)_{\text{H}_2}$ и интенсивности гетерогенной хемилюминесценции $I_{\text{хл}}$ датчика концентрации атомов H , помещенного в колбу. Предварительной адсорбции молекул воды на поверхность тефлона в данном опыте не производили. Перед опытом тефлон, покрывающий колбу, нагревали в высоком безмасляном вакууме, производили дополнительную очистку поверхности в интенсивном потоке атомов водорода ($j \approx 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$) в течение 1 ч, а затем снова прогревали колбы в высоком вакууме. О чистоте поверхности судили по масс-спектрам термодесорбции и величине γ атомов H . Зависимости от времени величин $\Delta I/I$ и γ (рис. 3) аналогичны результатам, полученным для поверхности тефлона, заполненной изотопами воды (т.е. мы имеем в виду корреляцию величин $(\Delta I/I)_{\text{H}_2}$ и γ и антикорреляцию величин γ и n_{H}).

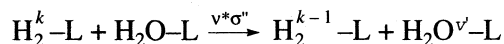
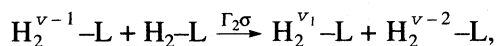
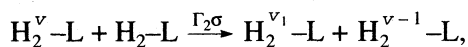
Поэтому физическая природа добавки ΔI_{H_2} та же, что и добавки ΔI в опытах с водой.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТИМУЛИРОВАННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ДЕСОРБЦИИ ВОДЫ В ПУЧКЕ $\text{H} + \text{H}_2$

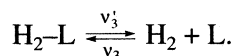
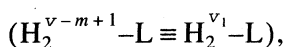
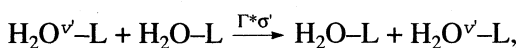
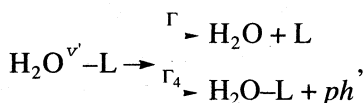
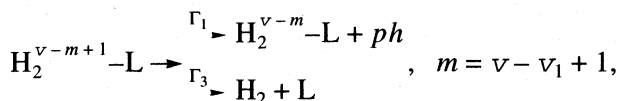
Кинетический механизм десорбции $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$ с учетом вклада неравновесной составляющей $\text{H}_2\text{O}-\text{L}$, стимулированной колебательно-возбужденными связями $(\text{H}-\text{H})^{\text{v}}-\text{L}$, может быть описан следующей моделью¹:



¹ Здесь и далее использованы обозначения, введенные в работе [14].

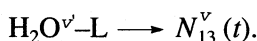
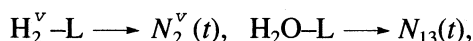
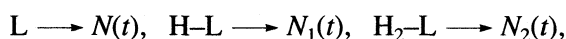


$$(k = v, v-1, \dots, v_1),$$



Здесь Γ – скорость неравновесной десорбции $H_2O^{v-1}-L$; Γ_1 – скорость колебательной релаксации H_2^v-L через один колебательный уровень с передачей энергии в тефлон; Γ_4 – скорость колебательной релаксации $H_2O^{v-1}-L$; Γ_3 – скорость неравновесной десорбции H_2^v-L , $H_2^{v-m}-L$; μp , $\mu(1-p)$ – скорость неравновесного распада связи $(H-H)^v-L$; $v^*\sigma''$, $\Gamma_2\sigma$ – скорости обмена колебательными квантами между H_2^v-L и H_2O-L , H_2-L соответственно; v_1 , v_2 , v_3' , v' , v_3 – отнесенные к единице времени вероятности реакции адсорбции и рекомбинации атомов H, десорбции H_2-L и H_2O-L и адсорбции H_2 ; $\Gamma^*\sigma'$ – скорость обмена колебательными квантами между $H_2O^{v-1}-L$ и H_2O-L .

Введем обозначения для поверхностных концентраций в момент времени t :



Запишем систему кинетических уравнений, описывающую приведенную схему реакций,

$$\dot{N} = -v_1 N + v' N_{13} + v_3' N_2 - v_3 N + \Gamma N_{13}^v + \Gamma_3 (N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v-m+1}) + \Gamma_3 N_2^{v_1} - (1-p)\mu N_2^v, \quad (1)$$

$$\dot{N}_1 = v_1 N - v_2 N_1 + \mu p N_2^v + 2\mu(1-p) N_2^v, \quad (2)$$

$$\dot{N}_2 = v_2 N_1 - \mu(1-p) N_2^v - \mu p N_2^v - \Gamma_1 N_2^v - \Gamma_2 \sigma N_2^v - \Gamma_3 N_2^v - v^* \sigma'' N_2^v N_{13}, \quad (3)$$

$$m-1 \left\{ \begin{aligned} \dot{N}_2^{v-1} &= N_2^v (\Gamma_1 + \Gamma_2 \sigma N_2 + v^* \sigma'' N_{13}) - \\ &- (\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_2 \sigma N_2 + v^* \sigma'' N_{13}) N_2^{v-1}, \end{aligned} \right. \quad (4)$$

$$\dot{N}_2^{v_1} = N_2^{v-m+2} (\Gamma_1 + \Gamma_2 \sigma N_2 + v^* \sigma'' N_{13}) + \Gamma_2 \sigma N_2 (N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v-m+1}) - \quad (5)$$

$$- \Gamma_2 \sigma N_2 N_2^{v-m+1} - N_2^{v_1} (\Gamma_1 + \Gamma_3 + v^* \sigma'' N_{13}),$$

$$\dot{N}_2 = -v_3' N_2 + \Gamma_1 N_2^{v_1} + v^* \sigma'' N_{13} N_2^{v_1} - \Gamma_2 \sigma N_2 (N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v-m+1}), \quad (6)$$

$$\dot{N}_{13} = -v' N_{13} + \Gamma_4 N_{13}^v - v^* \sigma'' N_{13} (N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v-m+1}) - v^* \sigma'' N_{13} N_2^{v_1}, \quad (7)$$

$$\dot{N}_{13}^v = v^* \sigma'' N_{13} (N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v-m+1}) + v^* \sigma'' N_{13} N_2^{v_1} - \Gamma_4 N_{13}^v - \Gamma N_{13}^v. \quad (8)$$

В условиях квазиравновесия, когда быстрые процессы передачи неравновесных колебательных квантов, неравновесной десорбции и колебательной релаксации успевают следить за относительно медленными адсорбционными процессами ($\dot{N}_2^v = \dot{N}_2^{v-1} = \dots = \dot{N}_2^{v_1} = 0$, $\dot{N}_{13}^v = 0$), полученная система уравнений упрощается

$$N_2^v = v_2 N_1 / (\mu + \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_2 \sigma N_2 + v^* \sigma'' N_{13}), \quad (9)$$

$$N_2^{v-1} = b N_2^v; \quad N_2^{v-2} = b N_2^{v-1} = b^2 N_2^v,$$

$$N_2^{v-m+1} = N_2^v b^{m-1}, \quad (10)$$

$$b = \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2 \sigma N_2 + v^* \sigma'' N_{13}}{\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_2 \sigma N_2 + v^* \sigma'' N_{13}}, \quad (11)$$

$$N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v-m+1} = N_2^v [(1-b^m)/(1-b)], \quad (12)$$

$$N_2^{v_1} = \{b^{m-2} N_2^v (\Gamma_1 + \Gamma_2 \sigma N_2 (1-b) + v^* \sigma'' N_{13}) + \Gamma_2 \sigma N_2 N_2^v [(1-b^m)/(1-b)]\} / (\Gamma_1 + \Gamma_3 + v^* \sigma'' N_{13}), \quad (13)$$

$$N_{13}^v = \frac{v^* \sigma'' N_{13} N_2^v}{\Gamma + \Gamma_2} \left(\frac{1-b^m}{1-b} + \frac{N_2^{v_1}}{N_2^v} \right). \quad (14)$$

Для относительно медленных адсорбционных процессов (2), (6), (7) с учетом (9)–(14) имеем

$$\dot{N}_1 = v_1 N - v_2 N_1 + \mu N_2^v (2 - p), \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \dot{N}_2 = & -v_3' N_2 + N_2^v \{ -\Gamma_3 \Gamma_2 \sigma N_2 [(1 - b^m)/(1 - b)] + \\ & + b^{m-2} (\Gamma_1 + v^* \sigma'' N_{13}) (\Gamma_1 + \Gamma_2 \sigma N_2 (1 - b) + \\ & + v^* \sigma'' N_{13}) \} / \{ \Gamma_1 + \Gamma_3 + v^* \sigma'' N_{13} \}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \dot{N}_{13} = & -v' N_{13} - \\ & - \frac{\Gamma}{\Gamma + \Gamma_2} N_{13} v^* \sigma'' N_2^v \left(\frac{1 - b^m}{1 - b} + \frac{N_2^{v_1}}{N_2^v} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Для данной системы уравнений величина критерия Бендиксона [16] $P = \partial \dot{N}_1 / \partial N_1 + \partial \dot{N}_2 / \partial N_2$ знакопеременна. Поэтому возможны в фазовом пространстве N_1, N_2 замкнутые траектории и автоколебательные решения данной системы уравнений, что согласуется с результатами эксперимента (рис. 1а, 1б). Система кинетических уравнений (15)–(17) должна быть дополнена двумерным уравнением диффузии H_2O-L по поверхности тefлона, с учетом неравновесного удаления молекул с этих участков рекомбинирующими H -атомами

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{13}(x, y, t)}{\partial t} - D \left(\frac{\partial^2 N_{13}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 N_{13}}{\partial y^2} \right) = \\ = -v' N_{13}(x, y, t) - \beta N_{13}(x, y, t) N_2^v \end{aligned} \quad (18)$$

с соответствующими граничными и начальными условиями

$$\begin{aligned} -D \frac{\partial N_{13}(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R} &= -\tau^{-1} N_{13}(R, t), \\ N_{13}(r, 0) &= N_{13}(0), \end{aligned}$$

переход H_2O-L через границу в область десорбции H_2O может быть и неравновесным (или с заменой H_2-L на H_2O).

Полная интенсивность линии H_2O масс-спектра, обусловленная десорбцией H_2O-L с учетом (18), равна²

$$I + \Delta I = a v' N_{13} + a \beta N_{13} N_2^v, \quad (19)$$

где

$$\beta = \frac{\Gamma}{\Gamma + \Gamma_4} \left(\frac{1 - b^m}{1 - b} + \frac{N_2^{v_1}}{N_2^v} \right) v^* \sigma''.$$

² В уравнении (19) параметр a – это коэффициент пропорциональности, определяющий интенсивности линий в масс-спектре (см. [14]).

Из (19) отношение интенсивностей неравновесной и равновесной десорбции равно

$$\Delta I / I = \beta N_2^v / v'.$$

Очевидно, что величины $\Delta I / I$ и γ пропорциональны N_2^v – концентрации колебательно-возбужденных связей $(H-H)^v-L$ и определяются ее изменением. Воспользовавшись экспериментальным значением отношения $\Delta I / I \approx 25 \times 10^{-2}$ и полученной в [14] относительной вероятностью десорбции H_2O-L : $v' \approx 5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, получим

$$\beta N_2^v \approx 12.5 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

Степень заполнения поверхности тefлона водой была найдена экспериментально методом термовспышки по изменению давления в системе, находящейся под высоким вакуумом, при быстром нагреве колбы с тefлоном (при выключенной откачке) в момент времени, соответствующий включению пучка $H + H_2$ ($t = 0$). Для момента времени $t = 15$ мин (время начала измерений после включения пучка $H + H_2$ при $t = 0$) заполнение поверхности $N_{13} \approx 8 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

Величина потока неравновесно десорбирующихся молекул воды равна

$$\beta N_2^v N_{13} \approx 12.5 \times 10^{-5} \times 8 \times 10^{13} \approx 1 \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Здесь знак равенства соответствует максимальным заполнениям поверхности адсорбированной водой в опытах. Число актов рекомбинации на поверхности в единицу времени равно

$$\begin{aligned} (1/2) \gamma j &\approx (1/2) \times 1.5 \times 10^{-5} \times 2.5 \times 10^{14} \approx \\ &\approx 1.9 \times 10^9 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что одна колебательно-возбужденная связь $(H-H)^v-L$ может стимулировать неравновесную десорбцию до пяти молекул H_2O-L (или $H_2O-L + HDO-L + D_2O-L$ в случае адсорбции многокомпонентной смеси).

Вероятности неравновесной десорбции изотопов воды различны (рис. 1б) и относятся как³ $\theta_1 : \theta_2 : \theta_3 = 1.6 : 1.8 : 2.0$. Молекулы H_2O неравновесно десорбируются быстрее всего, так как обладают самыми большими, по сравнению с HDO и D_2O , колебательными квантами. В опытах с водородом (т.е. без предварительной адсорбции молекул воды) был получен аналогичный результат. Выражение для числа неравновесно десорбирующихся молекул H_2 на одну рекомбинацию имеет вид

$$\frac{\Delta N_{H_2}}{N_3} = \frac{(\Delta I / I) j_{20} S_1}{0.5 \gamma j S},$$

³ Отношение $\theta_1 : \theta_2 : \theta_3$ определяли как среднее из нескольких серий опытов.

где j_{20} – плотность потока молекул H_2 на входе в колбу, S_1 – площадь входного отверстия, j – площадь потока атомов H на стенку колбы, S – площадь тefлоновой поверхности колбы. Из опыта $j_{20}S_1 = 5 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $j = 2.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $S = 706 \text{ см}^2$. Из рис. 3 (кривая 1) максимальное значение $\Delta I/I = 1.6 \times 10^{-1}$, соответствующая величина $\gamma = 1.8 \times 10^{-5}$ (кривая 2), тогда

$$\left(\frac{\Delta N_{H_2}}{N_3} \right)_{\max} = \frac{1.6 \times 10^{-1} \times 5 \times 10^{-3}}{0.5 \times 1.8 \times 10^{-5} \times 2.5 \times 10^{14} \times 706} \approx 5.$$

То есть одна колебательно-возбужденная связь $(H-H)^v-L$ может стимулировать неравновесную десорбцию до пяти молекул водорода. Рассмотренная совокупность явлений указывает на эффективный канал аккомодации энергии гетерогенной химической реакции через адсорбционный слой, который в ряде случаев может быть катализатором реакции.

Рассматриваемая задача аккомодации энергии экзотермических реакций имеет достаточно общий характер. Участие неравновесных, колебательно-возбужденных продуктов в протекании гетерогенных реакций приводит к возникновению нестационарных колебательных режимов хода реакции, к множественности стационарных состояний, различным типам неустойчивости в системах газ–твердое тело. Объяснение и моделирование подобных режимов представляется актуальным как для гетерогенных каталитических процессов, так и для проблем повышения стабильности работы водородного мазера, управления ростом кристаллов и пленок при послойной молекулярно-лучевой эпитаксии, увеличение срока службы защитных покрытий спускаемых космических аппаратов и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhdanov V.P., Zamaraev K.I. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1982. V. 24. № 3. P. 373.
2. Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 288 с.
3. Васильев А.А., Лисецкий В.Н., Савельев Г.Г. // Поверхность. 1988. № 4. С. 29.
4. Саввин Н.Н., Соловьева Э.С., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2464.
5. Битенский И.С., Парилис Э.С. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. № 23. С. 1433.
6. Кожушнер М.А., Кустарев В.Г., Шуб Б.Р. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 4. С. 871.
7. Горбачев А.Ф., Стыров В.В., Толмачев В.М., Тюрин Ю.И. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 1. С. 172.
8. Гранкин В.П. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 32. № 6. С. 863.
9. Кислюк М.И., Третьяков И.И., Корчак В.Н. // Там же. 1976. Т. 17. № 4. С. 463.
10. Гранкин В.П., Тюрин Ю.И. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 2. С. 125.
11. Мардашев Ю.С., Гребеникова О.Г., Яковлев И.Л. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. С. 133.
12. Гранкин В.П., Савинков Н.А., Стыров В.В. // Тез. докл. III конф. научн.-учебн. центра “Применение физико-химических методов исследования в науке и технике”. М., 1990. Ч. 1. С. 100.
13. Гранкин В.П., Савинков Н.А., Стыров В.В., Тюрин Ю.И. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. “Физхимия-90”. М., 1990. Т. 2. С. 96.
14. Гранкин В.П., Савинков Н.А., Стыров В.В., Тюрин Ю.И. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 11. С. 2032.
15. Корнич В.Г., Горбань А.Н., Корнич Л.П. Способ определения коэффициента рекомбинации: А. с. 357511 СССР. МКИ G01 № 27/62 // Б. И. 1972. № 33. С. 107.
16. Слинко М.Г., Слинко М.М. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 4. С. 561.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 661.183.12

ГИДРАТАЦИЯ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, НАСЫЩЕННЫХ АМИНОКИСЛОТАМИ

© 1999 г. Т. В. Елисеева, А. Н. Зяблов, Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 01.04.98 г.

Гидратация гетерогенных мембран МК-40 и МА-41И, насыщенных аминокислотами, изучена методами термического анализа и ИК-спектроскопии. Получены изотермы сорбции воды мембранами в лизиновой и глутаминовокислой формах, рассчитаны энтальпии дегидратации мембран в широком диапазоне относительного давления водяного пара. Проведено сравнение гидратационных свойств исследованных форм с формами минеральных ионов и нейтральных аминокислот. Показано влияние сложного органического иона на содержание и распределение молекул воды в фазе мембраны.

Взаимодействие мембраны с водой влияет на ее структуру, физико-химические, механические и разделительные свойства. В свою очередь, природа полимерной матрицы, тип функциональных групп ионита, а также их количество и гидрофильность определяют содержание и состояние воды в мембране. Ионообменные мембраны функционируют только в водных средах, а при обезвоживании необратимо изменяют исходные разделительные и структурные характеристики. Тесная взаимосвязь между структурой и свойствами воды и мембраны позволяет говорить о системе вода–мембрана как о сложном с химической и структурной точек зрения, но едином и целостном объекте исследования [1]. При этом большое значение имеет вид противоиона и его взаимодействие с водой.

Цель данной работы – изучение гидратации гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-41И в формах лизина (К) глутаминовой кислоты (Е).

Для изучения гидратационных характеристик мембран используются многие современные методы: ИК- и ЯМР-спектроскопия, широко- и малоугловая рентгенография, термогравиметрия, калориметрия и др. [2–4]. Определенную роль в решении этой проблемы играют также методы, широко применяемые при исследовании массопереноса через мембраны [5]. В настоящей работе для исследования состояния и количества воды в мембранах, насыщенных аминокислотами, использовали методы термического анализа и ИК-спектроскопии.

ИК-спектры записаны на приборе “Specord IR-75” в интервале частот 4000–400 см⁻¹. Образцы мембран измельчали до получения однород-

ного порошка и прессовали его с бромидом калия в таблетки.

Термический анализ проводили на дериватографе марки “Паулик, Паулик, Эрдей”, который позволяет для одной и той же навески образца одновременно регистрировать интегральную (ТГ) и дифференциальную (ДТГ) кривые изменения массы и дифференциальную термическую кривую (ДТА) совместно с кривой изменения температуры (*T*). Дериватограммы записывали в температурном интервале 293–523 К с постоянной скоростью нагревания. Чувствительность записи кривых ДТА и ДТГ составляла соответственно 1/1 и 1/10. В качестве эталона использовали прокаленный до 1373 К оксид алюминия.

Методом термогравиметрии получены изотермы сорбции воды мембранами МК-40 и МА-41И в аминокислотных формах в диапазоне относительного давления водяного пара p/p_0 от 0.110 до

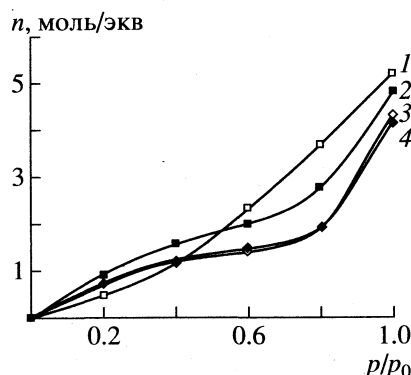


Рис. 1. Изотермы сорбции воды мембранами: 1 – К-форма МА-41И, 2 – Е-форма МА-41И, 3 – К-форма МК-40, 4 – Е-форма МК-40.

0.980 (рис. 1). При $p/p_0 \rightarrow 1$ (условия, близкие к предельному набуханию) изотерма сорбции для мембраны МА-41И в лизиновой форме проходит намного круче, что свидетельствует об изменении механизма сорбции воды и о большем количестве свободных молекул воды. Сорбция лизина приводит к сильному разупорядочиванию структуры воды в мембране вследствие большей длины цепи молекулы и наличия боковой аминогруппы. При больших значениях p/p_0 менее всего гидратирована мембрана МК-40 в аминокислотных формах, она содержит меньше молекул воды, обладающих слабым родством к активным группам мембраны.

В работах [3, 6] представлены изотермы сорбции воды мембранами в основных (H^+ , Na^+ , Cl^- , OH^-) формах и формах нейтральных аминокислот. Сравнение полученных результатов с данными настоящей работы показывает, что сорбция глутаминовой кислоты и лизина мембраной МК-40 приводит к значительному уменьшению количества молекул воды разной степени связанности: мембрана в H^+ -форме содержит (при $p/p_0 \rightarrow 1$) 10.02 моль воды на эквивалент, в форме катиона глицина G^+ – 9.52 моль воды на эквивалент, в K^+ -форме – 4.26 моль воды на эквивалент, в E^+ -форме – 4.10 моль воды на эквивалент.

Мембрана МА-41И в OH^- -форме содержит 6.5 моль воды на эквивалент, в K^- -форме – 4.92 моль воды на эквивалент, а в E^- -форме – 4.70 моль воды на эквивалент. Вид противоиона определяет не только количество сильносвязанной воды, но и влияет на воду, образующую последующие гидратные слои.

По термогравиметрическим кривым при $p/p_0 = 0.980$ рассчитаны степени удаления воды (α) [7] и построены зависимости $-\lg \alpha$ от величины, обратной температуре ($1/T$) для исследуемых форм, показанные на рис. 2. Для этого через каждые 10°C определяли потерю массы в процессе дегидратации. Зависимости состоят из трех линейных участков. Первый участок (I) характеризует свободную воду, которая в основном определяет набухаемость мембраны. Воду второй ступени (II) можно назвать промежуточной. Она связана более прочно с мембраной по сравнению со свободной водой и имеет более искаженную структуру, чем вода в объеме [1]. Третья ступень (III) относится к сильносвязанной воде, гидратирующей активные группы. Зависимости $-\lg \alpha(1/T)$ для аминокислотных форм гетерогенных мембран сходны с аналогичными зависимостями для ионообменников, а также гомогенных и гетерогенных мембран в OH^- -форме [7]. Таким образом, несмотря на сложное влияние органического иона на

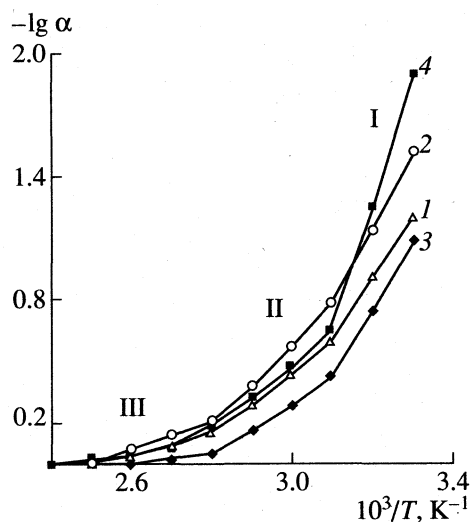


Рис. 2. Зависимости степени удаления воды ($-\lg \alpha$) от величины, обратной температуре: 1–4 – см. рис. 1.

гидратацию, для аминокислотных форм также характерно трехступенчатое выделение воды.

Определена масса и число молекул воды на активную группу, выделяющейся на каждой ступени дегидратации. Данные представлены в табл. 1. В аминокислотных формах мембраны МК-40 содержится больше всего воды промежуточной степени связанности, и ее количество составляет 3.3 молекулы на активную группу для лизиновой и 2.6 молекулы для глутаминовокислой формы. Наибольшее содержание сильносвязанной воды в мембране МА-41И в E^- -форме свидетельствует о наличии прочного связывания молекул воды боковой карбоксильной группы глутаминовой кислоты.

В данной работе рассчитаны энтальпии дегидратации (ΔH) мембран в лизиновой и глутаминовокислой формах. Зависимости энтальпии дегид-

Таблица 1. Содержание воды (N – число молекул H_2O на активную группу) в мембране на разных ступенях дегидратации ($p/p_0 = 0.980$)

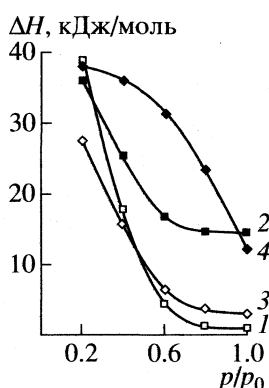
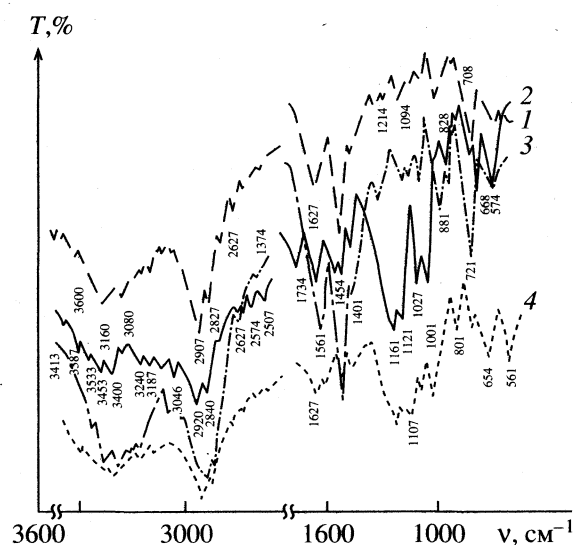
Ступень гидратации	МА-41И		МК-40	
	H_2O , %	N	H_2O , %	N
Glu (E)				
I	2.8	0.76	3.5	0.85
II	7.6	2.2	10.5	2.6
III	9.7	3.8	2.6	0.63
Lys (K)				
I	4.8	1.8	6.2	1.6
II	9.5	2.86	9.6	3.3
III	7.5	2.27	1.4	0.33

Таблица 2. Относительные интенсивности минимумов пропускания (T) и энергии водородных связей (E_H , кДж/моль), соответствующие молекулам воды разной степени связанности

ν^*, cm^{-1}	МК-40				МА-41И				ν^*, cm^{-1}	МК-40				МА-41И			
	K^+		E^+		K^-		E^-			K^+		E^+		K^-		E^-	
	T	E_H	T	E_H	T	E_H	T	E_H		T	E_H	T	E_H	T	E_H	T	E_H
3693–3680	0.3	3.32	0.15	2.33	0.60	0.57	0.30	0.57	3440–3400	1.16	21.18	1.21	19.28	1.95	19.55	1.56	15.78
3587–3533	0.58	7.98	0.45	7.06	1.2	6.26	0.94	5.33	3380–3360	1.19	25.84	1.30	24.01	1.75	24.92	1.56	20.47

* Отнесение полос, соответствующих колебаниям молекул воды разной степени связанности, приведено в работе [3].

ратации мембран от относительного давления водяного пара показаны на рис. 3. Величина ΔH убывает по мере набухания мембраны. Энтальпии дегидратации для мембран в глютаминовокис-

**Рис. 3.** Зависимости энтальпии дегидратации мембран от относительного давления водяного пара: 1–4 – см. рис. 1.**Рис. 4.** ИК-спектры мембран: 1 – МА-41И в Е-форме, 2 – МК-40 в К-форме, 3 – МА-41И в К-форме, 4 – МК-40 в Е-форме.

лой форме больше, чем в лизиновой во всем диапазоне изменения p/p_0 . Следует отметить, что значения ΔH образования димеров $(H_2O)_2$, полученные экспериментально [3], находятся в пределах 15–22 кДж/моль. Энергия разрыва водородной связи составляет ~20 кДж/моль [4].

Метод ИК-спектроскопии позволяет оценить структурные типы воды в мембранах, а также по смещению частоты валентных колебаний свободной гидроксильной группы рассчитать энергию возникающих водородных связей. На рис. 4 представлены ИК-спектры мембран в исследуемых формах. Спектры характеризуются наличием большого числа минимумов пропускания в области 3700–3000 см^{-1} , что объясняется присутствием в сорбированных ионах различных группировок полярного и неполярного характера. Как видно из оценки интенсивности полос в данной области, вид мембраны и тип аминокислоты влияют на соотношение энергетически неравновесных форм растворителя. В табл. 2 приводятся значения относительной интенсивности (T) минимумов пропускания, соответствующих колебаниям молекул воды разной степени связанности, к 721–708 см^{-1} (деформационные внеплоскостные колебания дизамещенного бензольного кольца), а также рассчитанные, согласно [8], энергии активации водородной связи (E_H), которые находятся в прямой зависимости от смещения частоты колебаний и являются мерой прочности водородной связи. Более прочные водородные связи характерны для системы мембрана МК-40–катион аминокислоты по сравнению с системой мембрана МА-41И–анион аминокислоты. При этом содержание молекул воды разной степени связанности для воздушно-сухих образцов мембраны МК-40 ниже, чем мембраны МА-41И в соответствующей аминокислотной форме.

Оценка содержания молекул воды в фазе мембран, сделанная методом ИК-спектроскопии, согласуется с данными по сорбции воды мембранами, полученными методом термогравиметрии в условиях, близких к предельному набуханию. Следует отметить, что количество воды в мемб-

ранах влияет на их селективность, а также транспортные характеристики.

Выражаем благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку данной работы (код проекта 98-03-32194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брык М.Т., Атаманенко И.Д. // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 5. С. 398.
2. Волков В.И., Салдадзе Г.К., Тагирова Р.И. и др. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 4. С. 1005.
3. Селеменев В.Ф., Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Котова Д.Л. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1544.
4. Zundel G. // J. Membr. Sci. 1982. V. 11. № 3. P. 249.
5. Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрация. Киев: Наук. думка, 1989. 288 с.
6. Селеменев В.Ф., Елисеева Т.В., Зяблов А.Н., Котова Д.Л. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1858.
7. Рожкова М.В., Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. и др. // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. № 9. С. 801.
8. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 174 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.1

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ЭТАНА В ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ ГРАФИТА МЕТОДАМИ ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

© 1999 г. А. В. Ключко, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 17.04.97 г.

Методом Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля рассмотрены условия сосуществования жидкость–пар этана в щелевидных порах графита шириной от 15 до 30 Å. Показано, что зависимость адсорбционных характеристик этана от ширины поры носит такой же характер, как и при адсорбции простых леннард-джонсовских флюидов, однако, с повышением температуры наблюдается увеличение средней плотности этана в поре в отличие от случая адсорбции метана.

Предлагаемая работа является продолжением цикла проводимых авторами исследований структурных и кинетических характеристик адсорбционных систем методами численного эксперимента. В [1–5] рассматривалось поведение жидкой смеси Ar–Kr, а также метана в узких порах графита. Изучались локальная структура адсорбата и ее влияние на коэффициенты диффузии компонентов в зависимости от ширины поры, условия сосуществования жидкость–пар для метана в щелевидных порах графита.

Задача данной работы – изучение адсорбции этана в щелевидных порах графита. Этан является одним из простейших представителей низших углеводородов, изучение которых как компонентов природных газов представляет исключительную практическую ценность. Так как свойства систем, заключенных в малые объемы, значительно отличаются от свойств соответствующих макроскопических фаз, то представляет большой интерес изучение влияния локальной структуры адсорбата на свойства флюида в порах. В данной работе, в частности, исследовались условия сосуществования жидкого и парообразного этана в порах графита в зависимости от ширины поры.

Имеется ряд работ, посвященных изучению адсорбции двухатомных флюидов методами численного эксперимента [6–13]. Следует отметить, что наибольшее внимание при этом уделялось монослойной адсорбции таких молекулярных флюидов, как этан, кислород, азот, оксид и диоксид углерода, оксид азота и др. Значительно меньшее внимание уделено исследованию многослойной адсорбции и адсорбции в порах. В наших работах [12, 13] методом Монте-Карло (МК) исследована зависимость структуры адсорбированного этана от силы адсорбционного поля, степени заполнения поры и температуры. В [13] выявлена ориентационная упорядоченность молекул в первом адсорбционном слое. Основная цель настоящей работы – определение сдвига двухфазного равновесия для эта-

на в поре по сравнению с “объемным” этаном при $T = 200$ К в зависимости от ширины щели графита в интервале от 15 до 30 Å. Указанная температура очень близка к температуре кипения объемного этана при атмосферном давлении (185 К).

Моделирование этана проводилось с использованием простой двухцентровой леннард-джонсовской модели (модель “гантели”), в которой точечные центры взаимодействия отождествляются с метильными группами. Межмолекулярные взаимодействия адсорбат–адсорбат описывались потенциалом Леннард-Джонса

$$\Phi_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где r_{ij} – расстояние между точечными центрами, ϵ и σ – параметры потенциала (1). Расстояние между двумя метильными группами в молекуле этана принималось равным $L = 1.53$ Å. Для графита выбрана континуальная модель с постоянной плотностью, тогда взаимодействия адсорбат–адсорбент описываются потенциалом 9–3:

$$\Psi_{is}(z) = \frac{3\sqrt{3}}{2} \epsilon_{is} \left[\left(\frac{\sigma_{is}}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{is}}{z} \right)^3 \right], \quad (2)$$

где z – расстояние точечного центра метильной группы до твердой поверхности. Параметры потенциалов (1) и (2) представлены в табл. 1.

В качестве метода исследования был выбран метод Монте-Карло в рамках большого канони-

Таблица 1. Параметры модельных потенциалов Леннард-Джонса (1) и 9–3 (2) для этана

Параметр	CH ₃ –CH ₃ (1)	CH ₃ –графит (2)
ϵ/k , К	104.17	1082.5
σ , Å	3.775	3.60

Таблица 2. Зависимость химических потенциалов $\mu_{\text{соex}}^{(1)}$, средней энергии на частицу ϵ , средней плотности ρ для этана в поре графита от ширины адсорбирующей поры l_z

l_z/σ_{CH_3}	$-\mu_{\text{соex}}^{(1)}/\epsilon_{\text{CH}_3}$	$-\epsilon/\epsilon_{\text{CH}_3}$	$\rho/\sigma_{\text{CH}_3}^{-3}$	$-\mu^{(1)}/\epsilon_{\text{CH}_3}$	$-\epsilon/\epsilon_{\text{CH}_3}$	$\rho/\sigma_{\text{CH}_3}^{-3}$
4.0	11.35	16.58	0.442	10.46	16.37	0.465
6.0	11.15	16.26	0.489	10.46	15.93	0.508
8.0	10.46	15.14	0.518	10.46	15.14	0.518
∞ [17]	10.13		0.562			

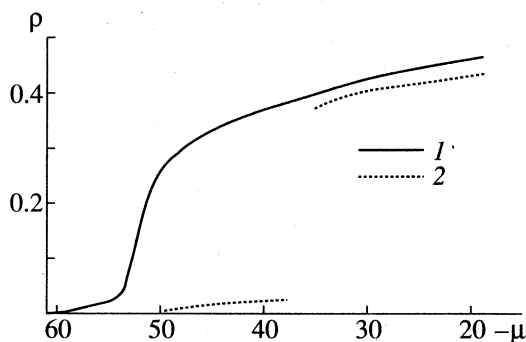
ческого ансамбля, позволяющий изучать открытые системы при заданном объеме V , температуре T и химическом потенциале μ адсорбата (в данном случае этана). Известно, что в условиях открытой системы в численном эксперименте можно моделировать только одну фазу, в данном случае либо жидкую, либо паровую. Для получения условий двухфазного равновесия, а именно значения химического потенциала $\mu_{\text{соex}}$, отвечающего сосуществованию жидкость–пар, была использована процедура, предложенная Петерсоном и Габбинсом [14]. Данная процедура заключается в расчете большого термодинамического потенциала Ω отдельно для двух ветвей изотермы адсорбции, отвечающих газовой и жидкой фазам (под адсорбцией понимается полное содержание вещества в поре [15, 16]). Точка пересечения двух ветвей $\Omega(\mu)$ дает значение химического потенциала сосуществования жидкость–пар в поре $\mu_{\text{соex}}$ при заданной температуре. Подробное изложение методики расчета $\mu_{\text{соex}}$ можно найти в работе [5], где она применялась для решения аналогичной задачи для метана.

Адсорбция изучалась в порах шириной l_z , равной 4.0, 6.0 и 8.0 σ_{CH_3} . Вдоль поверхностей в направлениях X и Y основная ячейка численного эксперимента имела размеры $l_x = l_y = 7.0 \sigma_{\text{CH}_3}$, и в этих направлениях на систему накладывались периодические граничные условия. Расчеты проводились при 200 К, в качестве закритической была выбрана температура 300 К. Она несколько ниже критической температуры для однородного этана, но для флюида в поре критическая температура заметно ниже, чем для объемной системы. Непрерывность изотермы адсорбции этана в порах при 300 К свидетельствует о том, что температура действительно превышает критическую в данных условиях. Усреднение велось по цепи длиной 1.2×10^7 конфигураций.

Для всех адсорбционных систем рассчитывалась зависимость средней плотности ρ от полного химического потенциала $\mu = \mu_0 + \mu^{(1)}$, где μ_0 – стандартная часть химического потенциала этана, $\mu^{(1)}$ – конфигурационная часть химического потенциала, зависящая от концентрации. На рис. 1 изобра-

жены изотермы адсорбции при 200 и 300 К для наиболее узкой из рассмотренных пор с $l_z = 4.0 \sigma_{\text{CH}_3}$; аналогичные зависимости получены и для других значений l_z . Рассчитанные значения конфигурационного химического потенциала $\mu_{\text{соex}}^{(1)}$, отвечающие условиям сосуществования жидкость–пар, представлены в табл. 2. Видно, что значения $\mu_{\text{соex}}^{(1)}$ в порах графита ниже, чем для объемных фаз, равновесие в которых изучалось в работе [17] в рамках “гиббсовского” ансамбля. Это соответствует уменьшению давления пара над вогнутым мениском, разделяющим две фазы в порах. С уменьшением ширины поры значения $\mu_{\text{соex}}^{(1)}$ уменьшаются.

Такая же зависимость $\mu_{\text{соex}}^{(1)}$ от ширины поры отмечалась и в работе [5], посвященной изучению адсорбции метана в порах графита. Следует заметить, что в обоих случаях системы рассматривались при температуре, близкой к температуре кипения при нормальных условиях. В табл. 2 приведены также значения средней плотности и энергии на молекулу в жидкой фазе в точке сосуществования (при оценке средней плотности в объем поры не включался так называемый “мертвый” объем, т.е. объем вблизи стенки поры, не доступный для молекул адсорбата). С уменьшением ширины поры уменьшаются средняя плотность и энергия на молекулу в жидкой фазе в поре. Аналогичные изменения указанных характеристик

**Рис. 1.** Изотермы адсорбции этана в поре графита шириной $l_z = 4.0 \sigma_{\text{CH}_3}$ при 300 (1) и 200 К (2).

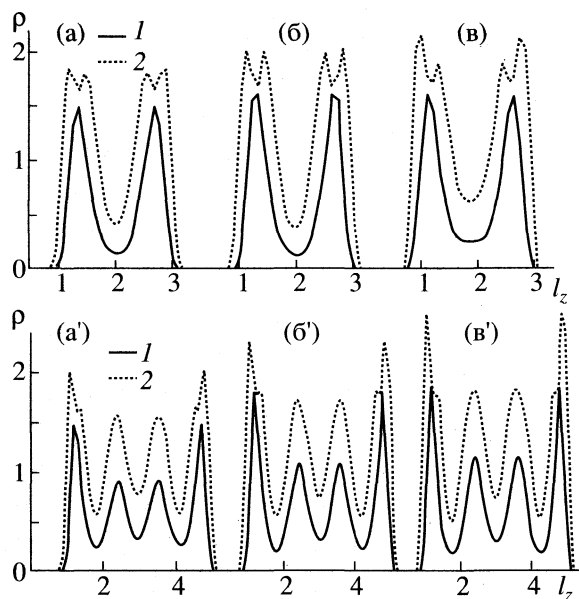


Рис. 2. Профили локальной плотности жидкого этана для центров масс молекул этана (1) и метильных групп (2) в щелевидной поре графита шириной $4.0\sigma_{\text{CH}_3}$ (а–в) и $6.0\sigma_{\text{CH}_3}$ (а'–в') при $\mu^{(1)} = -11.35$ и различных температурах: а, а' – 200, б, б' – 250, в, в' – 300 К.

можно наблюдать с уменьшением ширины поры при фиксированном значении химического потенциала. Эти величины при $\mu^{(1)} = -10.46$ даны в последних столбцах табл. 2.

Для всех изученных пор было обнаружено, что закритическая изотерма лежит выше докритической. Тот факт, что с увеличением температуры плотность жидкости возрастает, кажется противоречащим обычному поведению жидкости. Однако ранее такое поведение наблюдалось для леннард-джонсовского флюида в несмачиваемых порах [18]. Объяснялся этот факт значительным ростом сжимаемости флюида в закритической области [18]. Действительно, за редким исключением, объемный коэффициент теплового расширения жидкостей при постоянном давлении положителен, т.е. $(\partial\rho/\partial T)_p < 0$. Однако следует иметь в виду, что численный эксперимент проводится не при постоянном давлении, а при постоянном химическом потенциале. Из термодинамики нетрудно получить следующее соотношение для средней плотности в поре с учетом постоянства ширины поры:

$$(\partial\rho/\partial T)_{\mu, l_z} = (\partial\rho/\partial T)_{p, l_z} + s\rho\chi, \quad (3)$$

где s – энтропия на единицу объема, χ – изотермическая сжимаемость. При закритической температуре вклад сжимаемости, особенно в случае неоднородного адсорбата в порах, может оказаться столь существенным, что изменит знак всего вы-

ражения (3). Убедиться в этом можно на примере изменения локальной структуры адсорбата с увеличением температуры.

Структура адсорбированного этана характеризуется локальной плотностью центров масс молекул этана и метильных групп, которые в данной работе рассчитывались для жидкости вблизи точки двухфазного равновесия. На рис. 2 показаны профили локальной плотности центров масс молекул этана и метильных групп для поры шириной $l_z = 4.0\sigma_{\text{CH}_3}$ и температур 200, 250, 300 К. В данной поре с повышением температуры от 200 до 250 К несколько увеличивается высота пика $\rho(z)$, и при этом наблюдается существенное увеличение вклада ближайших к стенке молекул. При дальнейшем повышении температуры увеличивается плотность между слоями. По расстоянию между расщепленными пиками профилей локальной плотности метильных групп можно сделать вывод о преимущественной ориентации молекул этана нормально к стенке поры (расстояние между пиками составляет $0.4\sigma_{\text{CH}_3}$, т.е. примерно равно длине связи в молекуле этана). При повышении температуры преимущественная ориентация молекул сохраняется, и наблюдается даже некоторое увеличение доли нормально ориентированных молекул с ростом температуры.

В порах шириной $l_z = 6.0\sigma_{\text{CH}_3}$ (рис. 2) и $l_z = 8.0\sigma_{\text{CH}_3}$ с повышением температуры увеличение плотности происходит в основном за счет увеличения высоты пиков. Подобные изменения профилей плотности этана от температуры наблюдали и в работе [13], где исследовалась структура адсорбированного этана при разных значениях заполнения поры шириной $8.0\sigma_{\text{CH}_3}$ в интервале температур от 140 до 200 К. Было показано, что в адсорбционных полях, характерных для графита, молекулы этана равномерно распределены по ориентациям во всех слоях, кроме ближайших к стенкам. В пристеночных слоях при понижении температуры в области $T \approx 160$ К наблюдается даже переход к почти исключительно перпендикулярной к стенке ориентации молекул. В нашей работе исследуются системы при более высоких температурах, однако, как и в [13], только в пристеночных слоях наблюдалась преимущественная ориентация молекул перпендикулярно стенкам поры. При увеличении температуры в порах шириной $l_z = 6.0$ и $8.0\sigma_{\text{CH}_3}$ данная преимущественная ориентация молекул в пристеночном монослое сохраняется.

Влияние ширины поры на локальную плотность этана можно видеть на рис. 3, где представлены профили локальной плотности центров масс молекул этана и метильных групп при 200 К для трех пор различной ширины. При увеличении ширины поры помимо ярко выраженного пристеноч-

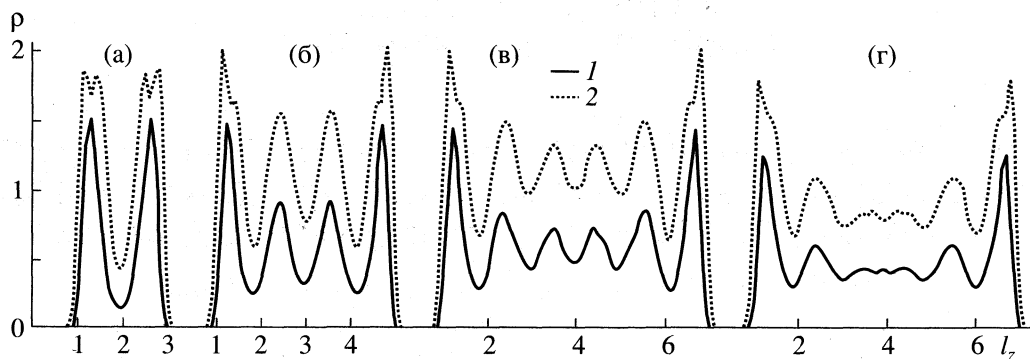


Рис. 3. Профили локальной плотности жидкого этана для центров масс молекул этана (1) и метильных групп (2) при $T = 200$ К, $\mu^{(1)} = -10.46$ и различной ширине щелевидной поры графита l_z : а – 4.0, б – 6.0, в – 8.0, г – $8.0\sigma_{\text{CH}_3}$ [12].

ного монослоя появляются дополнительные слои, при этом высота пристеночных монослоев практически не меняется. Расщепление пика на профиле локальной плотности метильных групп в пристеночном монослое заметно ослабевает при увеличении ширины поры, а в следующих слоях, как упоминалось выше, такое расщепление отсутствует. Следует отметить, что при данной температуре монослои не являются изолированными даже в самой узкой поре, т.е. в межслойном пространстве плотность адсорбата не становится нулевой. Чем шире пора, тем интенсивней обмен между слоями. В самой широкой из исследованных пор хорошо видна тенденция к образованию однородной по плотности фазы, хотя адсорбционные монослои остаются все еще достаточно отчетливыми в отличие от результатов работы [12] (рис. 3г), где рассматривалась структура этана в такой же поре при несколько меньшем ее заполнении. Появление слоистой структуры в данной поре с увеличением заполнения является следствием стерических ограничений, а не адсорбционного потенциала стенок поры.

В заключение можно отметить, что зависимость адсорбционных характеристик этана (в первую очередь, условий сосуществования жидкость–пар) от ширины поры носит такой же характер, как и при адсорбции простых лоннард-джонсовских флюидов. Однако в отличие от адсорбции метана при исследовании этана в поре той же ширины наблюдается увеличение средней плотности этана в поре с повышением температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клочко А.В., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Вестн. СПбГУ. 1993. Вып. 3. Сер. 4. № 18. С. 97.
2. Клочко А.В., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 1102.
3. Klochko A.V., Piotrovskaya E.M., Brodskaya E.N. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 1578.
4. Клочко А.В., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2027.
5. Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Там же. 1995. Т. 69. № 6. С. 1193.
6. Thompson S.M., Gubbins K.E., Sullivan D.E., Gray C.G. // Mol. Phys. 1981. V. 44. P. 597.
7. Sullivan D.E., Barker R., Gray C.G. et al. // Ibid. 1984. V. 51. P. 22.
8. Sokolovsky S. // Ibid. 1992. V. 75. P. 999.
9. Sokolovsky S. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 7513.
10. Jiang S., Zollweg J.A., Gubbins K.E. // Ibid. 1994. V. 98. P. 5709.
11. Tan Z., Gubbins K.E. // Ibid. 1992. V. 96. P. 845.
12. Вишняков А.М., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1853.
13. Вишняков А.М., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Там же. 1996. Т. 70. № 10. С. 2056.
14. Peterson B.K., Gubbins K.E. // Mol. Phys. 1987. V. 62. P. 215.
15. Дубинин М.М. // Успехи химии. 1956. Т. 24. № 1. С. 3.
16. Лопаткин А.А. // Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
17. De Pablo J.J., Prauznitz J.M. // Fluid Phase Equil. 1989. V. 53. P. 177.
18. Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 931.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:543.422

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИДОМ СКАНДИЯ НА ГИДРОКСИЛЬНЫЙ ПОКРОВ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 1999 г. А. Н. Харланов, Е. В. Лунина, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 28.04.98 г.

Методом ИК-спектроскопии диффузного отражения проведен анализ влияния концентрации оксида скандия в качестве модифицирующего компонента на гидроксильный покров и кислотно-основные свойства поверхности диоксида циркония. Проведено сопоставление влияния на физико-химические свойства поверхности модифицирования скандием с влиянием модифицирования иттрием или лантаном.

Введение в диоксид циркония катионов редкоземельных элементов представляет интерес как способ повышения механической прочности системы и регулирования физико-химических и адсорбционных свойств диоксида циркония. Так, было показано, что процессы, протекающие на границе раздела фаз нанесенных систем Y_2O_3/ZrO_2 и La_2O_3/ZrO_2 , приводят к образованию твердых растворов, формированию новых фаз [1], что существенно изменяет физико-химические и адсорбционные свойства поверхности.

В данной работе методом ИК-спектроскопии диффузного отражения изучены физико-химические свойства поверхности систем $Sc_2O_3-ZrO_2$, проведено сопоставление свойств поверхности образцов, полученных соосаждением, со свойствами поверхности образцов, полученных методом пропитки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы диоксида циркония получены прокаливанием промышленной гидроокиси циркония (марка "ос. ч.") при температуре $700^\circ C$ в течение 6 ч. По данным рентгенофазового анализа образцы представляют моноклинный ZrO_2 со следовыми количествами тетрагональной фазы. Модифицирование диоксида циркония оксидом скандия проведено методом пропитки кристаллического ZrO_2 раствором нитрата скандия с последующим термическим разложением нитрата при $600^\circ C$ и методом совместного осаждения гидроокисей циркония и скандия из растворов нитрата скандия и оксинитрата циркония (0.6 М) водным раствором аммиака (5 мас. %) с их последующим прокаливанием при $600^\circ C$. Характеристики полученных образцов приведены в табл. 1.

Электроноакцепторные свойства поверхности исследованы методом ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода.

Спектры диффузного отражения снимались на спектрофотометре "Specord M80" по методике, описанной в [2]. Концентрация электроноакцепторных центров поверхности ZrO_2 рассчитывалась из интегральных интенсивностей полос поглощения карбонильных комплексов с учетом экспериментально найденного коэффициента рассеяния среды и величины удельной поверхности образца по методике [1].

Кислотно-основные свойства ОН-групп поверхности модифицированного оксида ZrO_2 исследованы по методу водородной связи [3, 4]. В качестве адсорбата, образующего водородную связь с поверхностными ОН-группами, использовался бензол.

Согласно [3], наиболее корректной величиной для определения силы бренстедовских кислот яв-

Таблица 1. Характеристики образцов диоксида циркония, модифицированного оксидом скандия

Образец	Sc_2O_3 , мол. %	$S_{уд}$, м/г ²	Состав
1	1	22	17% Т + 83% М
2	5	32	Т
3	10	33	Т
4	0.5	12	М + *Т
5	1.3	12	М + *Т
6	1.8	12	М + *Т

Примечание. Для образцов 1–3 модифицирование проведено методом соосаждения, для образцов 4–6 – методом пропитки; Т и М – тетрагональная и моноклинная модификации кристаллического ZrO_2 соответственно. Символ * обозначает присутствие данной фазы в следовых количествах.

ляется величина протонного сродства РА, определяемая по формуле

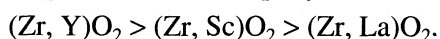
$$RA_{OH} = RA_{SiO_2} - (1/0.00226) \lg(\Delta\nu_{OH}^B / \Delta\nu_{OH(SiO_2)}^B) \pm \pm 25 \text{ кДж/моль}, \quad RA_{SiO_2} = 1390 \text{ кДж/моль}$$

путем сравнения величин сдвигов по частоте максимумов полос поглощения гидроксидов исследуемого образца и эталона (SiO_2) при образовании водородной связи. (Величина сдвига частоты колебания ОН-групп силикагеля при образовании водородной связи с бензолом составляет $\Delta\nu_{OH(SiO_2)}^B(C_6H_6) = 110 \text{ см}^{-1}$ [5].)

Удельную поверхность образцов определяли хроматографически по низкотемпературной адсорбции азота. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре "ДРОН 3М" с CuK_α -излучением.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диоксид циркония может быть стабилизирован в кубической модификации флюоритоподобного типа во всем диапазоне температур ниже точки плавления путем легирования соответствующим количеством оксидов двух- или трехвалентных элементов [6–8]. Стабилизация низкотемпературных модификаций ZrO_2 возможна вследствие особенностей флюоритной решетки: согласно представлениям [6], она устойчива лишь при соотношении $R_k/R_a > 0.732$, а для чистого ZrO_2 это соотношение составляет 0.66. Поэтому для стабилизации структуры флюорита необходимо повысить R_k путем замены части катионов Zr^{4+} ионами большего размера; в этом отношении интерес представляют редкоземельные элементы. Согласно [7], для кристаллизации ZrO_2 в кубической модификации необходимо увеличение размеров кислородных позиций, которое может быть достигнуто либо увеличением размера ионного радиуса катиона, либо созданием вакансий в кислородной подрешетке, что происходит при замене катионов Zr^{4+} ионами меньшей валентности, в частности, ионами элементов III группы побочной подгруппы Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} и т.д. Практически более устойчивыми оказываются твердые растворы на основе ZrO_2 , в которых размер примесного катиона на 10–20% больше иона циркония, а заряд меньше. По данным [8], стабильность твердых растворов снижается в ряду



В то же время результаты наших исследований, представленные в [9], указывают на существенно меньшую стабильность скандий-циркониевых систем по сравнению с иттрий- и лантан-циркониевыми.

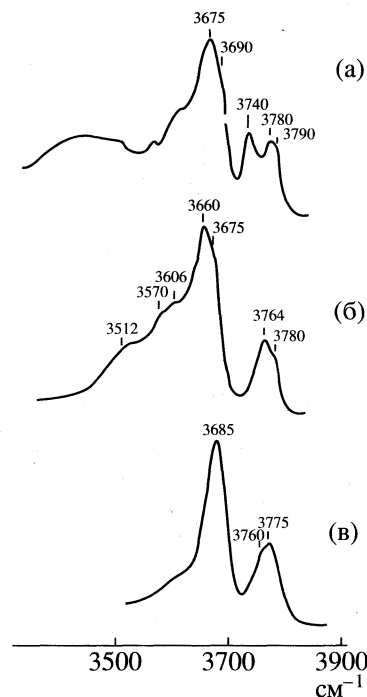


Рис. 1. ИК-спектры гидроксильного покрова: а – моноклинного диоксида циркония после термовакуумной обработки при 600°C , б – тетрагонального ZrO_2 после прокаливания при 450°C , в – тетрагонального диоксида циркония, модифицированного оксидом иттрия (1 мол. %) методом соосаждения после прокаливания при 600°C .

Введение в решетку ZrO_2 катионов модифицирующего элемента может существенно менять физико-химические свойства поверхности. Было показано, что модифицирование ZrO_2 оксидами иттрия и лантана приводит к ослаблению кислотных свойств поверхности и усилению основных [1, 2, 10–12]. Скандий является первым элементом в ряду элементов III группы побочной подгруппы, поэтому исследование ZrO_2 , модифицированного скандием, представляет интерес для получения систематических данных по влиянию модифицирования оксидами III группы побочной подгруппы на физико-химические свойства поверхности ZrO_2 .

Гидроксильный покров. ИК-спектр модифицированного скандием оксида ZrO_2 образован преимущественно полосами поглощения, характерными для различных кристаллических модификаций диоксида циркония (рис. 1, отнесение полос проводилось с использованием классификации [12]). К сожалению, частоты полос поглощения ОН-групп оксида скандия близки к частотам полос ОН-групп диоксида циркония, что затрудняет отнесение наблюдаемых в спектрах полос поглощения ОН-групп. Однако влияние присутствия скандия на структуру поверхности

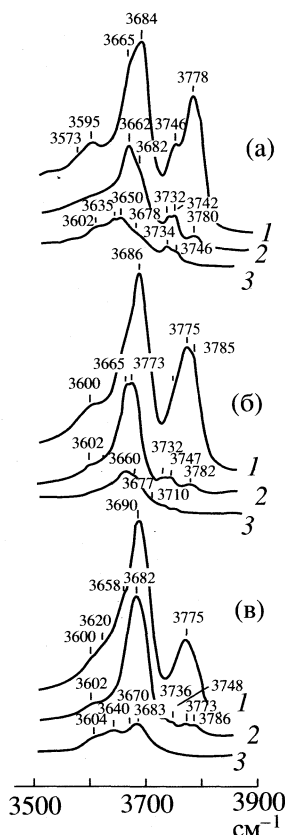


Рис. 2. ИК-спектры гидроксильного покрова диоксида циркония, модифицированного оксидом скандия методом соосаждения, при концентрации Sc_2O_3 , равной 1 (а), 5 (б), 10 мол. % (в), и температуре вакуумной обработки 400 (1), 500 (2), 600°C (3).

можно оценить по изменению спектра гидроксильного покрова ZrO_2 при варьировании концентрации скандия. Бинарная система, полученная соосаждением, с низким содержанием Sc_2O_3 (1 мол. %, образец 1) по данным РФА представляет собой смесь тетрагонального и моноклинного ZrO_2 (табл. 1). ИК-спектр гидроксильного покрова этого образца после термовакuumной обработки при 400°C образован полосой поглощения (п.п.) 3778 cm^{-1} терминальных групп, п.п. 3746 cm^{-1} мостиковых групп типа II и перекрывающихся п.п. 3684 и 3665 cm^{-1} трехкоординированных гидроксидов (рис. 2а). Согласно классификации [12], п.п. ~3665 cm^{-1} может быть отнесена к гидроксильным группам на участках с кристаллографической ориентацией (111), а п.п. 3684 cm^{-1} – на участках с ориентацией (101) или (110) тетрагонального оксида ZrO_2 . При увеличении температуры вакуумной обработки до 500°C доминирующей в спектре становится п.п. при 3662 cm^{-1} , а п.п. двухкоординированных ОН-групп расщепляется на две компоненты, соответствующие ОН-группам на участках со структурой тетрагональной (3732 cm^{-1}) и моноклинной (3742 cm^{-1}) модифика-

ции ZrO_2 . В более жестких условиях вакуумной обработки (600°C) происходит накопление дефектов на поверхности, при этом в ИК-спектре наблюдается интенсивная п.п. 3650 cm^{-1} , соответствующая мостиковым трехкоординированным гидроксидом, в координационную сферу которых входят вне решеточные катионы [12].

Кристаллическая структура образцов ZrO_2 , модифицированного оксидом скандия в концентрации 5 и 10 мол. % (образцы 2 и 3) соосаждением, соответствует однофазному твердому раствору тетрагональной модификации (табл. 1). Наблюдаемые в ИК-спектрах этих образцов (после термовакuumной обработки при 400°C) полосы поглощения ОН-групп типа III характеризуются частотой при 3686 cm^{-1} (рис. 2б, спектр 1) и 3690 cm^{-1} (рис. 2в, спектр 1), с увеличением концентрации Sc_2O_3 частота ИК-поглощения гидроксильных групп типа III повышается.

При увеличении температуры термовакuumной обработки отмечается изменение структуры поверхности образцов 2 и 3. Полоса поглощения двухкоординированных ОН-групп после прокаливания при 500°C распадается на две компоненты 3732, 3747 cm^{-1} – образец 5 (рис. 2б, спектр 2) или 3736, 3748 cm^{-1} – образец 6 (рис. 2в, спектр 2), которые могут быть отнесены к ОН-группам на участках со структурой тетрагонального и моноклинного оксида ZrO_2 соответственно. Полоса поглощения трехкоординированных ОН-групп образца 5 после прокаливания при 500°C также распадается на две плохо разрешенные компоненты с максимумами при 3665 и 3673 cm^{-1} . После прокаливания при 600°C максимумы этих полос наблюдаются при 3660 и 3677 cm^{-1} . Эти две полосы также могут быть отнесены к гидроксидом на участках со структурой тетрагонального (грань 111) и моноклинного оксида ZrO_2 соответственно.

В ИК-спектре образца 3 появление п.п. трехкоординированных гидроксидом моноклинного ZrO_2 (3670 cm^{-1}) наблюдается только после вакуумной обработки при 600°C. Одновременно отмечается рост полосы поглощения 3640 cm^{-1} , соответствующей трехкоординированным ОН-группам, в координационную сферу которых входят катионы разной природы.

Таким образом, анализ ИК-спектров гидроксильного покрова образцов, полученных методом соосаждения, показывает, что хотя согласно данным РФА образцы с содержанием Sc_2O_3 , равным 5–10 мол. %, имеют тетрагональную решетку, в условиях термовакuumной обработки происходит перестройка структуры поверхности таких систем и формируются участки со структурой моноклинного ZrO_2 .

Модифицирование моноклинного ZrO_2 оксидом скандия методом пропитки также оказывает значительное влияние на структуру поверхностного

слоя. ИК-спектр гидроксильного покрова образца с содержанием Sc_2O_3 , равным 0.5 мол. % (образец 4), полученного методом пропитки, образован суперпозицией полос поглощения, которые соответствуют поглощению терминальными (тип I) ОН-группами – п.п. 3785 см^{-1} , мостиковыми двухкоординированными (тип II) – п.п. 3736 см^{-1} и мостиковыми трехкоординированными (тип III) – п.п. 3692 см^{-1} с перегибами при 3650 и 3670 см^{-1} (рис. 3а, спектр 1). При увеличении температуры термовакуумной обработки до 600°C полоса поглощения 3692 см^{-1} расщепляется на компоненты ~ 3685 и $\sim 3695\text{ см}^{-1}$; в более низкочастотной области проявляются компоненты при 3645 и 3655 см^{-1} (рис. 3а, спектр 2).

Полосы поглощения с частотами 3785 , 3736 и 3685 см^{-1} характерны для гидроксильных групп диоксида циркония тетрагональной модификации [12]. Поглощение в области 3650 – 3655 см^{-1} может быть отнесено к гидроксильным группам, в координационную сферу атомов кислорода которых входят внедренные катионы циркония, а полоса при 3645 см^{-1} соответствует гидроксильным группам, в координационную сферу которых входят катионы разной природы – циркония и модифицирующего элемента (скандия), аналогично тому, как это наблюдалось на иттрий и лантан-циркониевых системах [12].

Полоса поглощения с максимумом при 3692 – 3695 см^{-1} является новой и ранее не наблюдалась ни в спектрах гидроксильного покрова чистого ZrO_2 [12], ни в спектрах ОН-групп диоксида циркония, модифицированного оксидами иттрия и лантана [1, 3–5]. С увеличением содержания Sc_2O_3 частота этой п.п. повышается: так, в ИК-спектрах гидроксидов образца с содержанием оксида скандия 1.3 мол. % (образец 5) максимум этой п.п. наблюдается при 3696 см^{-1} , а при концентрации оксида скандия 1.8 мол. % (образец 6) максимум этой п.п. отмечен при 3700 см^{-1} (рис. 3б, 3в). Эта полоса более термостабильна, чем терминальные гидроксильные группы, поэтому может быть отнесена к мостиковым трехкоординированным ОН-группам диоксида циркония.

Полоса поглощения при 3702 – 3708 см^{-1} (рис. 2), по-видимому, соответствует терминальным ОН-группам, локализованным на катионах скандия, и аналогична полосе, наблюдающейся в ИК-спектре гидроксильного покрова оксида скандия – 3710 см^{-1} (рис. 3г). Это подтверждается их меньшей термостабильностью в условиях вакуумной обработки.

В ИК-спектрах гидроксидов образцов 5 и 6 после термовакуумной обработки при 500°C отмечается перегиб при 3755 – 3757 см^{-1} , а после прокаливания при 600°C оказывается возможным выделить вклад п.п. при 3660 см^{-1} . Эти п.п. характерны для терминальных и мостиковых ОН-групп типа III

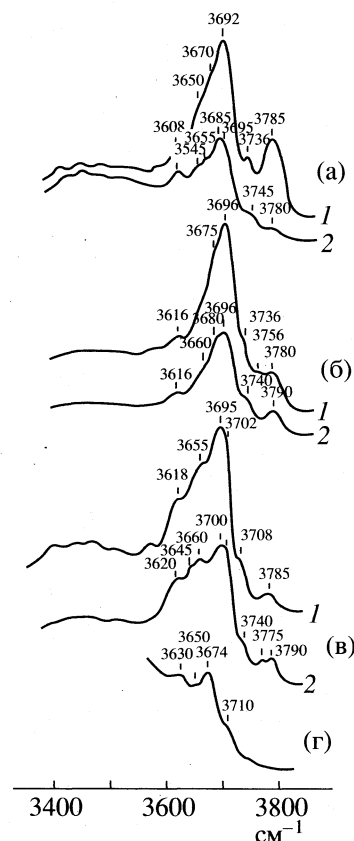


Рис. 3. ИК-спектры гидроксильного покрова диоксида циркония, модифицированного оксидом скандия методом пропитки, при концентрации Sc_2O_3 , равной 0.5 (а), 1.3 (б), 1.8 мол. % (в), и ИК-спектр гидроксильного покрова оксида скандия (г). Температура вакуумной обработки составляла 500 (спектры 1) и 600°C (спектры 2).

на участках поверхности со структурой грани (111) тетрагонального ZrO_2 соответственно [12].

Полоса поглощения терминальных ОН-групп, локализованных на катионах скандия, появляется в спектре только при достаточно высокой концентрации Sc_2O_3 , одновременно, как показано выше, в спектре присутствуют полосы поглощения гидроксильных групп тетрагонального ZrO_2 . Это указывает на то, что нанесенный методом пропитки скандий в процессе прокаливания образцов диффундирует с поверхности в приповерхностный слой, стабилизируя в приповерхностном слое тетрагональную модификацию ZrO_2 . Этот эффект аналогичен наблюдавшемуся на образцах ZrO_2 , модифицированных оксидами иттрия или лантана [1, 11].

Можно предположить, что п.п. 3692 – 3700 см^{-1} соответствует мостиковым гидроксильным группам на поверхности тетрагонального ZrO_2 , повышение частоты ИК-поглощения с увеличением концентрации Sc_2O_3 , вероятно, обусловлено иска-

Таблица 2. Кислотно-основные свойства гидроксильных групп ZrO_2 , модифицированного оксидом скандия

Образец	$T_B, ^\circ C$	ν_{OH}, cm^{-1}	ν_{OH}^B, cm^{-1}	РА, кДж/моль
ZrO_2 [12]	500	3780	3730	1560 ± 40
Моноклин		3675	3600	1460 ± 40
ZrO_2 [12]	450	3765	3705	1500 ± 30
Тетрагонал		3660	3570	1430 ± 30
1	400	3778	~ 3745	$\sim 1620 \pm 40$
		3684	3580	1410 ± 50
1	500	3662	3525	1350 ± 50
2	400	3775	3756	1740 ± 40
		3686	~ 3590	1410 ± 50
3	400	3775	3768	1980 ± 40
		3690	~ 3590	1410 ± 50
3	500	3682	~ 3580	1410 ± 50
4	500	3785	~ 3750	1615 ± 40
		3692	3590	1405 ± 40
5	500	3696	3590	1400 ± 40
6	500	3695	3580	1385 ± 40

Обозначения: ν_{OH} – частота полосы поглощения гидроксильных групп, ν_{OH}^B – частота поглощения водородно связанных OH-групп после адсорбции бензола, РА – величина протонного сродства, T_B – температура вакуумной обработки.

жениями кристаллической решетки при внедрении катионов скандия в решетку диоксида циркония.

Кислотно-основные свойства OH-групп поверхности. Положение максимумов полос поглощения гидроксидов поверхности при образовании водородной связи с молекулами бензола, а также соответствующие наблюдаемым сдвигам величины РА приведены в табл. 2.

Для образцов модифицированного оксидом скандия диоксида циркония, полученных методом соосаждения, отмечается усиление основных свойств терминальных OH-групп (величина РА для этих групп увеличивается) с повышением концентрации оксида скандия. Этот эффект подобен увеличению основности терминальных гидроксидов при введении в ZrO_2 оксидов иттрия или лантана [13] и обусловлен, по-видимому, индукционным влиянием соседних трехвалентных катионов скандия на OH-группы, связанные с катионами Zr^{4+} . В то же время для мостиковых трехкоординированных гидроксидов изменение кислотно-основных свойств не превышает ошибку измерения, и данные OH-группы сохраняют слабоосновный характер.

Электроноакцепторные свойства поверхности. Адсорбция СО на поверхности модифицированного оксидом скандия ZrO_2 , дегидроксилиро-

Таблица 3. Результаты аппроксимации суммарной полосы поглощения СО, адсорбированного на поверхности образцов, полученных соосаждением, двумя составляющими, соответствующими комплексам с двумя типами электроноакцепторных центров

$T_p, ^\circ C$	$p_{CO}, Torr$	L_H				L_L			
		ν, cm^{-1}	$\nu_{1/2}, cm^{-1}$	$F(R), KME$	$N \times 10^{-17}$	ν, cm^{-1}	$\nu_{1/2}, cm^{-1}$	$F(R), KME$	$N \times 10^{-17}$
400	0.5	2197	16.1	0.048		2174	13.3	0.013	
	20	2193	12.5	0.403	0.7	2187	20.1	0.211	0.8
500	0.5	2203	14.1	0.147					
	20	2198	11.9	0.507	0.8	2193	20.8	0.475	1.4
600	0.5	2205	11.9	0.131		2196	27.9	0.017	
	20	2202	11.3	0.362	0.6	2196	19.7	0.405	1.1
400	0.5	2197	13.3	0.03		2188	30.1	0.004	
	20	2192	13.4	0.592	0.8	2185	41.5	0.062	0.23
500	0.5	2203	12.7	0.109		2182	40.5	0.005	
	20	2197	14.3	1.032	1.4	2187	47.6	0.055	0.33
600	0.5	2204	12.4	0.062		2197	51.3	0.003	
	20	2199	12.5	0.583	0.8	2195	24.8	0.124	0.27
400	20	2191	13.9	0.303	0.5	2184	43.0	0.038	0.24
500	0.5	2200	13.9	0.076		2190	9.4	0.005	
	20	2195	14.3	0.603	1.1	2181	36.8	0.052	0.32
600	0.5	2202	15.9	0.049		2177	26.5	0.005	
	20	2197	13.8	0.407	0.7	2193	40.9	0.047	0.33

Обозначения: L_H – компонента, соответствующая адсорбции СО на более сильных электроноакцепторных центрах, L_L – на более слабых электроноакцепторных центрах; ν – частота максимума полосы поглощения, $\nu_{1/2}$ – ширина полосы поглощения, $F(R)$ – интенсивность полосы, единицы Кубелки–Мунка, N – расчетная концентрация центров адсорбции (центр/м²), T_p – температура прокаливании.

ванной при 500–600°C (10^{-5} Торр), сопровождается появлением в ИК-спектре интенсивной полосы поглощения при 2190–2206 см^{-1} . Анализ формы полосы показывает, что она является сложной и хорошо аппроксимируется двумя компонентами с максимумами при 2195–2206 см^{-1} и 2180–2190 см^{-1} (табл. 3).

Согласно данным [1, 11, 13], наблюдаемые нами полосы поглощения могут быть интерпретированы как п.п. карбонильных комплексов, образовавшихся в результате адсорбции СО на двух типах электроноакцепторных центров поверхности ZrO_2 (координационно-ненасыщенных (КН) катионах Zr^{4+}). Динамику заполнения этих центров в зависимости от равновесного давления адсорбата можно проследить по спектрам СО, приведенным на рис. 4 и рис. 5. Из этих спектров видно, что в первую очередь заполняются более сильные льюисовские кислотные центры (ЛКЦ), характеризующиеся частотой адсорбированного СО ($\sim 2200 \text{ см}^{-1}$) и выше. При увеличении давления адсорбата растет вклад п.п. комплексов СО с другим типом центров, характеризующимся частотой адсорбированного СО ($\sim 2180\text{--}2190 \text{ см}^{-1}$). Суммарная полоса поглощения при этом уширяется, и максимум ее сдвигается в низкочастотную область. Новых полос поглощения карбонильных комплексов, не характерных для СО, адсорбированного на ZrO_2 , не отмечено.

Таким образом, модифицирование диоксида циркония оксидом скандия не приводит к появлению новых типов льюисовских кислотных центров.

Сила электроноакцепторных центров. Электроноакцепторная способность наиболее сильных ЛКЦ образцов, полученных соосаждением, характеризуется частотами адсорбированного СО (2202–2206 см^{-1}), что характерно для ЛКЦ на поверхности тетрагонального ZrO_2 [1]. С увеличением концентрации скандия частота адсорбированного СО понижается, что отражает снижение электроноакцепторной способности ЛКЦ. Этот эффект аналогичен наблюдавшемуся на образцах диоксида циркония, модифицированного оксидами иттрия или лантана [1], и может быть объяснен индуктивным влиянием катионов модифицирующего элемента на электроноакцепторные свойства КН-катионов циркония.

Электронодонорные свойства поверхности. Для образца с содержанием Sc_2O_3 , 0.5 мол. %, донорных центров не обнаружено, однако при увеличении концентрации модификатора до 1.3 мол. % наблюдается накопление основных центров. При этом в ИК-спектре адсорбированного СО появляются низкочастотные п.п. при 2094–2100 см^{-1} , 2108–2112 и 2118 см^{-1} , соответствующие комплексам СО с образованием одновременно донорно-акцепторной и дативной связи (рис. 5).

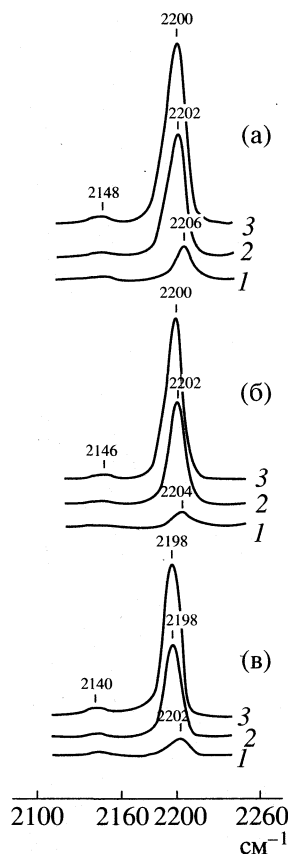


Рис. 4. ИК-спектры СО, адсорбированного при комнатной температуре на поверхности ZrO_2 , модифицированного Sc_2O_3 соосаждением, при концентрации Sc_2O_3 , равной 1 (а), 5 (б), 10 мол. % (в), и $T_{\text{п}} = 500^\circ\text{C}$. Давление СО составляло 0.5 (1), 5 (2), 20 Торр (3).

Малоинтенсивные полосы с максимумами при 2116 и 2124 см^{-1} обычно могут быть обнаружены после адсорбции СО при комнатной температуре (>5 Торр) на поверхности чистого ZrO_2 [1, 14] и, согласно [14], могут быть отнесены к комплексам СО с двумя семействами катионов Zr^{3+} , различающихся координационным окружением. Однако для исследуемых образцов интенсивность ИК-поглощения в этой области возрастает симбатно концентрации модификатора, что указывает на то, что формирование комплексов СО связано с присутствием модифицирующего элемента. Полоса поглощения при 2096 см^{-1} для комплексов СО с центрами адсорбции поверхности ZrO_2 не характерна. Однако подобная п.п. отмечалась ранее в ИК-спектре СО, адсорбированного на поверхности диоксида циркония, модифицированного оксидами иттрия или лантана [1, 11]. Предполагается, что п.п. при 2096 см^{-1} соответствует адсорбции СО в молекулярной форме с образованием комплекса с поверхностью. Центрами адсорбции выступают ионные пары, состоящие из валентно- и координационно-ненасыщенных ионов металла

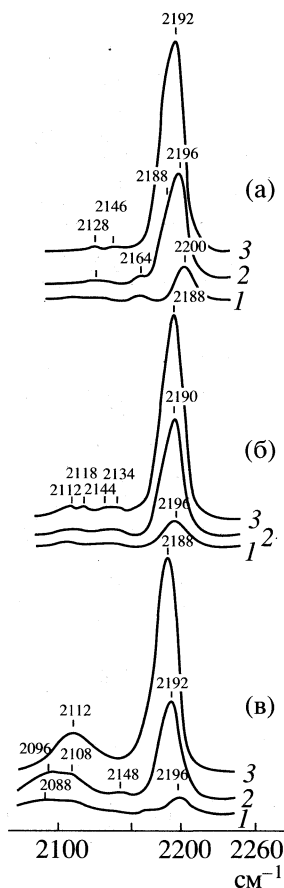


Рис. 5. ИК-спектры CO, адсорбированного при комнатной температуре на поверхности ZrO_2 , модифицированного Sc_2O_3 пропиткой при концентрации Sc_2O_3 , равной 0.5 (а), 1.3 (б), 1.8 мол. % (в), и $T_{II} = 500^\circ C$. Давление CO составляло 0.5 (1), 5 (2), 20 Торр (3).

(скандия) и сильноосновного двухкоординированного аниона кислорода, как это предполагалось ранее для систем $Y_2O_3-ZrO_2$ и $La_2O_3-ZrO_2$ [1, 11].

Таким образом, влияние скандия в качестве модифицирующего элемента на физико-химические свойства поверхности имеет общие черты с влиянием модифицирования иттрием или лантаном. Для всех трех систем ($Sc_2O_3-ZrO_2$; $Y_2O_3-ZrO_2$, $La_2O_3-ZrO_2$) характерно сходство физико-химических свойств поверхности образцов, полученных пропиткой, при малых концентрациях модифицирующего компонента ($< \sim 0.5$ мол. % Y_2O_3 или La_2O_3 [1]; $< \sim 1.5$ мол. % Sc_2O_3) и соосажденных систем (1–10 мол. % модифицирующего оксида). Для всех трех систем отмечается эффект диффузии нанесенных пропиткой катионов промотора с

поверхности в объем ZrO_2 со стабилизацией тетрагональной фазы в приповерхностном слое, с увеличением концентрации промотора сила и концентрация ЛКЦ диоксида циркония снижается. Специфика влияния модифицирующих катионов на свойства поверхности наиболее рельефно проявляется при достаточно высоких локальных концентрациях, что и достигается в условиях метода пропитки (концентрация модифицирующего оксида 1–1.5 мол. % и выше). При концентрации ионов промотора выше некоторой критической величины отмечено формирование центров адсорбции, носящих основной характер.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32129а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 11. С. 1949.
2. Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В. // Там же. 1994. Т. 68. № 4. С. 692.
3. Паукитис Е.А., Юрченко Э.Н. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 3. С. 426.
4. Паукитис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
5. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 513 с.
6. Глушкова В.Б., Сазонова Л.В. Химия высокотемпературных материалов. Л.: Наука, 1967. С. 83.
7. Сухаревский Б.Я., Вишневский И.И., Гавриш А.М. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 147. № 4. С. 882.
8. Леонов А.И., Андреева А.Б., Швейко-Швайковский В.Б., Келлер Э.К. Химия высокотемпературных материалов. Л.: Наука, 1967. С. 91.
9. Харланов А.Н., Туракулова А.О., Лунина Е.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 985.
10. Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В., Чиненникова Е.П. // Там же. 1995. Т. 69. № 11. С. 2031.
11. Лунин В.В., Харланов А.Н. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 5. С. 692.
12. Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1672.
13. Morterra C., Cerrato G., Ferroni L. // Appl. Surf. Sci. 1993. V. 65–66. № 1–4. P. 257.
14. Morterra C., Giamello E., Orio L., Volante M. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 3111.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544:541.12.036:54-12

ЗАВИСИМОСТЬ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ ОТ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛ

© 1999 г. И. Г. Зенкевич

Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета
Поступила в редакцию 30.03.98 г.

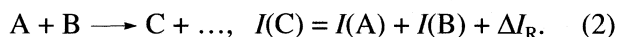
На примере нескольких групп изомерных соединений (изоалканы, диалкилсульфиды, алифатические амины) показана удовлетворительная корреляция газохроматографических индексов удерживания и температур кипения органических соединений при атмосферном давлении со значениями суммарных внутримолекулярных колебательных и вращательных энергий, оцениваемых методами молекулярной динамики. Предположено, что причина этого заключается в линейной связи индексов удерживания с парциальными молярными свободными энергиями взаимодействия сорбат – неподвижная фаза, аддитивным вкладом в которые являются динамические параметры молекул. С целью дополнительного подтверждения выявленной зависимости установлено, что оценки внутримолекулярных колебательных энергий изомеров даже с помощью простейших моделей полностью согласуются с результатами расчетов методами молекулярной динамики.

Необходим поиск новых, более точных по сравнению с существующими, способов расчета газохроматографических индексов удерживания (I) органических соединений различной химической природы. Из многочисленных известных в настоящее время методов вычисления I по физико-химическим, молекулярным, топохимическим и др. параметрам [1] значительную часть составляют простейшие способы, основанные на аддитивных схемах:

$$I = I_0 + \sum k_i \Delta I_i, \quad (1)$$

где I_0 характеризует некоторое базовое соединение, ΔI_i – инкременты различных структурных фрагментов молекул.

Объективный недостаток соотношений вида (1) – их невысокая точность, поскольку сами значения ΔI_i могут быть вычислены только с некоторыми погрешностями, которыми, однако, обычно пренебрегают. Поиск возможных путей совершенствования аддитивных схем привел к разработке метода расчета I для сложных веществ по аналогии со схемами их синтеза из более простых реагентов. Хроматографические константы продуктов различных реакций могут быть представлены как суммы I исходных реагентов и некоторых поправок ΔI_R , фактически являющихся хроматографическими инвариантами структурных преобразований молекул в соответствующих реакциях [2]:



В результате такой характеристики более 150 конкретных процессов статистически обработанными значениями параметров ΔI_R было установле-

но, что наряду с реакциями, характеризующимися их высокой воспроизводимостью (группа I), существуют и реакции (II), для которых $\Delta I_R \neq \text{const}$, вследствие чего необходимо дополнительное подразделение этих инкрементов (табл. 1).

При сравнении реакций групп I и II отчетливо прослеживается зависимость параметров ΔI_R от числа заместителей при атомах реакционных центров, изменяющих состояние гибридизации (в схемах процессов обозначены символом “*”). Специальная проверка этого предположения на примере процессов присоединения дихлоркарбена к двойным связям $C=C$ [3] и реакции Дильса–Альдера [4] показала удовлетворительную корреляцию инкрементов ΔI_R с числом атомов углерода $n_C(sp^2 \rightarrow sp^3)$. Соответствующие зависимости можно представить линейными уравнениями

$$\Delta I_R = a n_C(*) + b \quad (a < 0). \quad (3)$$

Подобное феноменологическое описание зависимостей хроматографических параметров ΔI_R от вариаций структуры молекул органических соединений, конечно же, не может являться окончательным, и переход на следующий уровень обобщений, безусловно, необходим. Поиск причин этого эффекта закономерно приводит к предположению о влиянии динамических молекулярных параметров на хроматографические характеристики веществ. Действительно, любые заместители при атомах углерода в состояниях гибридизации sp^2 или sp образуют достаточно “жесткие” фрагменты структуры молекул, а изменение состояния гибридизации этих атомов до sp^3 приводит к появлению дополнительных колебательных и

Таблица 1. Значения ΔI_R для групп реакций I и II

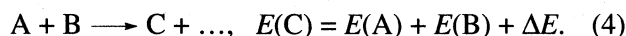
Схема процесса	$\langle \Delta I_R \rangle \pm s_R$
группа I	
$\text{RCI} \rightarrow \text{RONO}$	-53 ± 13
$\text{R}_2\text{NH} \rightarrow \text{R}_2\text{N-NO}$	319 ± 17
$\text{RBr} \rightarrow \text{RI}$	102 ± 12
$\text{RCO}_2\text{H} + \text{R'OH} \rightarrow \text{RCO}_2\text{R'}$	-497 ± 11
группа II	
$\text{RR'C=CR''R'''} \rightarrow \text{RR'CH-CClR''R'''} \quad \text{Cl'}$	251 ± 7
Cl' + * или Cl''	194 ± 16
$\text{Cl' + 2*, Cl'' + * или Cl'''} \quad \text{ацетали}$	153 ± 17
$\text{R}_2\text{CO} + \text{R'OH} + \text{R''OH} \rightarrow \text{R}_2\text{C(OR')(OR'')} \quad \text{кетали}$	-573 ± 21
	-610 ± 18

Таблица 2. Параметры уравнения (5) для ряда процессов

Схема процесса	$-a$	b	$-\rho$	Ссылка
$\text{>C=C<} \rightarrow \text{>CH-CCl<}$	23.9 ± 4.9	541 ± 35	0.909	[5, 6]
$\text{>C=C<} \rightarrow \text{>CH-C(OC}_2\text{H}_5\text{)<}$	14.1 ± 2.0	591 ± 45	0.895	[5, 6]
$\text{>C=C<} \rightarrow \text{>C-C<}$	19.4 ± 7.7	343 ± 97	0.748	[5, 6]
$\text{>C=C<} \rightarrow \text{>CH-CX<}$	24.3 ± 2.1	48.5 ± 10.5	0.946	[7, 8]

вращательных степеней свободы и в итоге к увеличению внутренних энергий молекул.

По аналогии с дифференциальными параметрами ΔI_R были рассмотрены соответствующие разности внутренних энергий продуктов органических реакций и исходных реагентов:



При сопоставлении величин ΔI_R (уравнение (2)) и ΔE отчетливо проявляется их антибатная зависимость, аналогичная представленной соотношением (3):

$$\Delta I_R = a\Delta E + b \quad (a < 0). \quad (5)$$

Эти закономерности были подтверждены на примере нескольких конкретных процессов (табл. 2) и, кроме того, обобщены на все реакции присоединения любых соединений с активными атомами водорода к субстратам с поляризованными связями $\text{C}=\text{C}$ (в последнем случае, как и в настоящей работе, метод расчетов был модифицирован, что привело к увеличению его точности).

Для большинства реакций с участием веществ, молекулы которых не содержат циклов, $|\rho| > 0.9$. В этих случаях точность оценок ΔI_R по уравнению (5) уже достаточно высока, что дает возмож-

ность непосредственного вычисления I для весьма сложных органических соединений по аналогии со схемами их синтеза исходя из оценок молекулярных динамических параметров более простых исходных реагентов. Поскольку рассматриваемый подход является новым, выявленный факт зависимости хроматографических параметров от внутримолекулярных колебательных и вращательных энергий требует специального обоснования. Наибольший интерес представляет вопрос не о зависимости этих характеристик в дифференциальной форме $\Delta I_R(\Delta E)$, а выявление систематических групп органических соединений, в пределах которых наблюдаются корреляции абсолютных значений $I_R(E)$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчет внутримолекулярных энергий методами молекулярной динамики [6] выполнен с помощью программы HyperChem 3. Моделируемая температура 300 К (может быть изменена, все обсуждаемые закономерности при этом сохраняются), шаг усреднения энергий 0.0003 пс, время релаксации 0.1 пс. Для исключения влияния начального периода "разогрева" молекулы до заданной

Таблица 3. Корреляция температур кипения $T_{\text{кип}}$ и индексов удерживания (I) некоторых изомерных гептанов с молекулярными рефракциями (MR_D), мольными объемами (V_M), внутримолекулярными энергиями (E) и оценками переменных вкладов колебательных энергий (U_{var})

Изомер C_7H_{16}	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	I	$MR_D, \text{см}^3$	$V_M, \text{см}^3$	$E (300 \text{ K}), \text{ккал/моль}$	$U_{\text{var}}, \text{усл. ед.}$
<i>n</i> -C ₇	98.4	700	34.50	146.2	48.0	1.404
2-MeC ₆	90.1	667 ± 2	34.51	147.3	49.6	1.464
3-MeC ₆	91.8	676 ± 2	34.43	145.6	50.0	1.482
2,3-Me ₂ C ₅	89.8	672 ± 2	34.26	143.9	51.5	1.542
3,3-Me ₂ C ₅	86.1	659 ± 3	34.13	144.3	52.9	1.560
2,2,3-Me ₂ C ₄	80.9	640 ± 3	34.28	144.9	54.1	1.602
3-EtC ₅	93.4	687 ± 2	34.12	143.3	50.9	1.500
Коэффициенты корреляции параметра с I			0.277	0.071	-0.864	-0.862
Коэффициенты корреляции параметра с $T_{\text{кип}}$			0.398	0.204	-0.925	-0.920

температуры на точность получаемых оценок E после достижения среднего значения $T \approx 300 \text{ K}$ вычисления прерывали и начинали заново с помощью команды RESTART. Общее время вычислений (не более 20 пс) выбирали в зависимости от скорости достижения относительной погрешности величин E на уровне не более 1%. Перед расчетами динамических молекулярных параметров проводили оптимизацию геометрии молекул методом MM + [6].

Значения I рассматриваемых соединений на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах заимствованы из базы данных автора и получены статистической обработкой всех доступных значений, опубликованных с начала 80-х годов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одна из важнейших закономерностей газовой хроматографии, объясняющих физико-химическую сущность индексов удерживания, состоит в связи их значений с дифференциальными мольными свободными энергиями взаимодействия сорбат – неподвижная фаза [9]

$$I \approx -\Delta G_m^\circ / RT. \quad (6)$$

Значения ΔG_m° можно разделить на несколько составляющих. По крайней мере, для неполярных неподвижных фаз преобладают вклады дисперсионных взаимодействий $\Delta G_{m \text{ дисп}}^\circ$. Эта составляющая энергии сорбции пропорциональна произведению поляризуемостей неподвижной фазы (для фиксированной фазы постоянная величина) и сорбата, причем мерой последней могут служить молярные рефракции MR_D [10]:

$$\Delta G_{m \text{ дисп}}^\circ \approx kMR_D. \quad (7)$$

Кроме того, можно предположить, что внутренние энергии молекул E дают самостоятельный антибатный вклад в интегральные значения ΔG_m° , т.е. когда энергии дисперсионных взаимодействий разных веществ приблизительно одинаковы, различия их хроматографических констант преимущественно определяются разностями E :

$$\Delta G_m^\circ = [\Delta G_m^\circ] + \Delta G_{m \text{ дисп}}^\circ - E. \quad (8)$$

Вклад $[\Delta G_m^\circ]$ соответствует составляющим свободной энергии, отличным от дисперсионных взаимодействий и внутримолекулярных факторов. Такое предположение требует проверки, для чего могут быть использованы данные для групп изомеров с $MR_D \approx \text{const}$, что обеспечивает требуемое постоянство энергий дисперсионных взаимодействий сорбатов с неподвижной фазой. Вместе с тем, величины I для изомеров могут варьировать в широких пределах в зависимости от разветвленности углеродного скелета. В табл. 3 представлены данные для семи из девяти изомерных гептанов C_7H_{16} . Из них следует, что утверждение о существовании какой-либо связи $I \longleftrightarrow MR_D$ неправомерно (коэффициент корреляции 0.28), как и связи I с мольными объемами ($\rho = 0.07$). В то же время антибатная зависимость I и внутренних энергий молекул проявляется достаточно отчетливо ($\rho = -0.864$). Линейный характер зависимости $I(E)$ следует из соотношений (6) и (8) именно при условии $\Delta G_{m \text{ дисп}}^\circ \approx \text{const}$. Следовательно, наиболее вероятной причиной отличий I для изомерных соединений с различным углеродным скелетом оказывается вариация их внутримолекулярных энергий.

Все приведенные выше рассуждения относительно связи $I(E)$ можно распространить и на зависимость $T_{\text{кип}}(E)$. В этом случае вместо энергий взаимодействия “сорбат–неподвижная фаза” необходимо рассматривать энергии межмолекуляр-

Таблица 4. Оценки U_{var} для двух изомерных гептанов

Изомер C_7H_{16}	$(M/m_i m_j)^{1/2}$	Кратность	U_{var}
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$(100/(15 \times 85))^{1/2} = 0.280$	2	1.404
	$(100/(29 \times 71))^{1/2} = 0.220$	2	
	$(100/(43 \times 57))^{1/2} = 0.202$	2	
$(CH_3)_3C-CH(CH_3)_2$	0.280	5	1.602
	0.202	1	

ного взаимодействия в конденсированных фазах, которые для изомеров с $MR_D \approx \text{const}$ также можно полагать близкими. В пределах гомологических рядов значения I связаны с $T_{\text{кип}}$ нелинейными соотношениями следующего общего вида [11]:

$$\lg I = a \lg T_{\text{кип}} + bA + c, \quad (9)$$

где $A = M, n_C, MR_D$ и т.д.; для совокупностей изомеров, когда перечисленные параметры постоянны, $A = n_X$ (число разветвлений углеродного скелета).

Однако в пределах достаточно “узких” групп изомеров вместо нелинейного соотношения (9) можно применять (с некоторым уменьшением точности вычислений) линейные зависимости $I = aT_{\text{кип}} + b$, причем примеры их использования для оценок I были известны ранее. В табл. 3 приведены результаты аналогичных корреляций $T_{\text{кип}}$ изомерных гептанов со значениями молярных рефракций, молярных объемов V_m и внутренних энергий E . Как и в предыдущем случае, коэффициенты корреляции малы для всех зависимостей, за исключением $T_{\text{кип}}(E)$ ($\rho = -0.925$, что по абсолютной величине даже несколько выше, чем для $I(E)$).

Учитывая ранее не очевидный характер выявленных зависимостей $I(E)$ и $T_{\text{кип}}(E)$ и достаточно сложный статистический характер моделирования внутримолекулярных колебательных и вращательных процессов с помощью программы NupherChem, мы считаем целесообразным дополнить компьютерные оценки внутренних энергий E результатами расчетов с помощью каких-либо более простых моделей. Задача этого состоит именно в придании большей наглядности выявленным связям физико-химических и хроматографических констант с молекулярными параметрами. Прежде всего целесообразно ограничиться рассмотрением только внутримолекулярных колебательных процессов, поскольку для оценки энергии внутренних вращений необходимо располагать информацией о моментах инерции разных структурных фрагментов молекул в различных конформациях [12]. В последнем случае сложности расчетов не оправдывают получаемых результатов, так как вращательная составляющая внутримолекулярных энергий значительно меньше колебательной.

Если условно принять каждую из N связей в молекуле за гармонический осциллятор, то суммарная внутримолекулярная колебательная энергия (U) равна

$$U = \sum h\nu_k. \quad (10)$$

Для каждого из таких осцилляторов частоту ν_k можно принять обратно пропорциональной квадратному корню из приведенной массы образующих связь фрагментов молекулы ($m^* = m_i m_j / M$, где M – молекулярная масса соединения, а $m_i + m_j = M$ для каждой пары m_i и m_j)

$$\nu_k = k(M/m_i m_j)^{1/2}. \quad (11)$$

После объединения формул (10) и (11) получаем соотношение для приблизительной оценки внутримолекулярных колебательных энергий по суммарным массам фрагментов при разных связях (суммирование осуществляется по всем связям в молекуле):

$$U = hk \sum (M/m_i m_j)^{1/2}, \quad U = U_{\text{const}} + U_{\text{var}}. \quad (12)$$

Применение столь простой модели целесообразно ограничить только изомерными соединениями, не имеющими кратных связей (иначе придется учитывать различные силовые константы связей k в формуле (11)) и с топологической связностью не выше 1, поскольку моделирование колебаний циклов при таком подходе оказывается весьма грубым. Из суммарной величины U целесообразно выделить постоянную составляющую U_{const} , обусловленную вкладами всех связей C–H или X–H (X – гетероатом), поскольку их число и вклад в энергию одинаковы для всех изомеров рассматриваемых групп, и рассматривать далее только второе слагаемое U_{var} в формуле (12). Эта составляющая достаточно характеристична, и ее значения варьируют в зависимости от структуры углеродного скелета молекул. Для иллюстрации способа расчета U_{var} можно привести соответствующие оценки всего для двух изомерных гептанов (табл. 4)

Вычисленные суммы для остальных изомерных гептанов приведены в табл. 3 для установления их корреляции с I и температурами кипения. Результаты такой проверки оказываются на удив-

ление неожиданными: коэффициенты корреляции как I , так и $T_{\text{кип}}$ с U_{var} практически совпадают с коэффициентами корреляции этих же величин с внутренними энергиями E , оцениваемыми методами молекулярной динамики. При этом коэффициент корреляции самих величин $\sum (M/m_i m_j)^{1/2}$ и E оказывается крайне высоким, особенно если принять во внимание простоту выбранной модели оценок переменного вклада колебательных энергий U_{var} ($\rho = 0.989$). По совокупности 12 из 18 изомерных октанов для зависимости $T_{\text{кип}}(U_{\text{var}})$ также получен большой по модулю коэффициент корреляции $\rho = -0.931$. Такой вывод ни в коей мере не снижает ценности методов молекулярной динамики, поскольку ограничения рассмотренной здесь простейшей колебательной модели делают ее неприменимой для сложных молекулярных структур, особенно содержащих циклические системы и какие-либо стерические аномалии. Вместе с тем, на основании выявленной корреляции $U_{\text{var}}(E)$ можно полагать, что именно колебательные процессы вносят главный вклад во внутримолекулярные энергии, следствием чего и являются различия как величин I , так и температур кипения изомеров.

Легко показать, что установленные корреляции абсолютных значений I и температур кипения выполняются и для других групп изомерных органических соединений одних и тех же классов (т.е. при соблюдении условия $MR_D \approx \text{const}$). В табл. 5 представлены результаты корреляции I и $T_{\text{кип}}$ некоторых изомерных диалкилсульфидов $C_6H_{14}S$ с внутренними энергиями молекул (E) и оценками переменных вкладов в колебательные энергии (U_{var}). Абсолютные значения коэффициентов корреляции во всех случаях превышают 0.9. В качестве другого примера можно рассмотреть алифатические амины (табл. 6). Вне зависимости от степени замещения атома азота (первичные, вторичные или третичные амины $C_6H_{15}N$) их индексы удерживания на стандартных неполярных фазах удовлетворительно коррелируют с внутренними энергиями молекул, оцениваемыми методами молекулярной динамики. На этом примере можно дополнительно проиллюстрировать важность выявленных корреляций для проверки надежности физико-химических констант веществ. Из двух известных в настоящее время значений $t_{\text{кип}}$ 2,3-диметил-2-аминобутана $(CH_3)_2CHC(CH_3)_3NH_2$ (117.5 и 104–105°C) первое должно быть исключено как ошибочное, так как не соответствует выявленным для остальных изомеров $C_6H_{15}N$ закономерностям $T_{\text{кип}}(E)$ и $T_{\text{кип}}(U_{\text{var}})$.

Для более наглядного представления об обсуждаемых корреляциях на рисунке приведена зависимость температур кипения изомерных диалкилсульфидов $C_6H_{14}S$ от внутримолекулярных энергий E (300 K).

Таблица 5. Корреляция индексов удерживания и температур кипения некоторых изомерных диалкилсульфидов $C_6H_{14}S$ с внутримолекулярными энергиями (E) и оценками переменных вкладов колебательных энергий (U_{var})

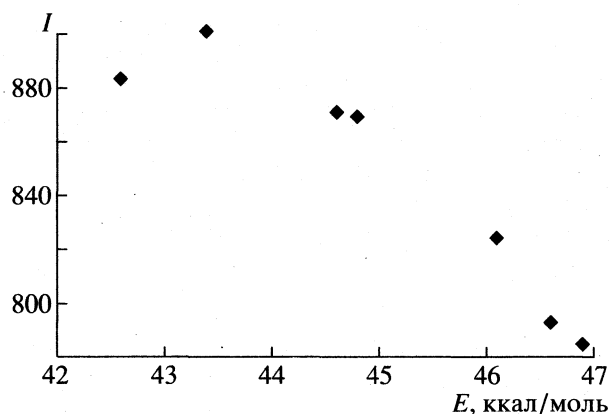
Диалкилсульфид RSR'	I	$T_{\text{кип}},$ °C	E (300 K), ккал/моль	$U_{\text{var}},$ усл. ед.
$CH_3SC_5H_{11}$	900 ± 11	145.0	43.4	1.329
$(C_3H_7)_2S$	883 ± 4	142.8	42.6	1.362
<i>(изо-C_3H_7)</i> $_2S$	784 ± 11	120.4	46.9	1.486
CH_3S <i>изо-C_5H_{11}</i>	870 ± 9	138	44.6	1.391
$CH_3SCH(CH_3)C_3H_7$	868 ± 3	139	44.8	1.421
$CH_3SCH_2C(CH_3)_3$	823 ± 4	128	46.1	1.476
$C_2H_5SC(CH_3)_3$	792 ± 6	120.4	46.6	1.502
Коэффициент корреляции параметра с I			-0.934	-0.957
Коэффициент корреляции параметра с $T_{\text{кип}}$			-0.945	-0.956

Таблица 6. Корреляция индексов удерживания и температур кипения некоторых алифатических аминов $C_6H_{15}N$ с внутримолекулярными энергиями

Алкиламин $C_6H_{15}N$	I	$t_{\text{кип}},$ °C	E (300 K), ккал/моль
$C_6H_{13}NH_2$	818 ± 8	132.7	45.0
$C_3H_7C(CH_3)_2NH_2$	720 ± 3	103	48.8
CH_3NH <i>изо-C_5H_{11}</i>	751 ± 5	108	47.8
$(C_3H_7)_2NH$	745 ± 5	109	46.9
<i>(изо-C_3H_7)</i> $_2NH$	641 ± 8	83.5	49.2
$C_2H_5NHC_4H_9$	744 ± 4	110	46.0
$(CH_3)_2NC_4H_9$	697 ± 5	94	49.3
$(CH_3)_2N$ <i>изо-C_4H_9</i>	636 ± 11	80–81	49.9
Коэффициент корреляции с E		-0.892	-0.922

Применение методов молекулярной динамики для оценки I соединений, относящихся к более широкому, чем группы изомеров, систематическим группам (т.е. когда условие $MR_D \approx \text{const}$ не выполняется), требует введения определенных ограничений. Именно такую роль выполняет условие оценок ΔI и ΔE для продуктов органических реакций относительно исходных реагентов. Таким образом, оно не является особенностью именно химических процессов, а всего лишь одним из способов реализации принципа структурной аналогии (критерий однотипности структурных преобразований молекул).

Использование компьютерных оценок внутренних энергий молекул методами молекулярной динамики для расчета газохроматографических параметров удерживания и температур кипения органических веществ представляет собой при-



Зависимость газохроматографических индексов удерживания диалкилсульфидов $C_6H_{14}S$ на стандартных неполярных фазах от внутримолекулярных энергий E (300 K).

мер нового применения этих методов, не предусмотренного при их создании [13–15]. Такие возможности представляются весьма интересными и заслуживают дальнейшего изучения.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33116а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaliszan R. Quantitative Structure – Chromatographic Retention Relationships. N.Y.: Wiley & Sons, 1987. 303 p.
2. Зенкевич И.Г. // Журн. орган. химии. 1992. Т. 28. № 9. С. 1827.
3. Чупалов А.А., Молчанов А.П., Зенкевич И.Г. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 6. С. 966.
4. Чупалов А.А., Зенкевич И.Г. // Журн. орган. химии. 1996. Т. 32. № 5. С. 675.
5. Zenkevich I.G., Chupalov A.A., Herzschuh R. // Abstr. 18th Intern. Symp. on Capillary Chromatogr. Nuethig. 1996. V. 1. P. 375.
6. Зенкевич И.Г., Чупалов А.А., Херцшю Р. // Журн. орган. химии. 1996. Т. 32. № 11. С. 1685.
7. Zenkevich I.G. // Abstr. of Intern. Congress on Analyt. Chem. Moscow. 1997. V. 1. P. E-16.
8. Зенкевич И.Г. // Докл. РАН. 1997. Т. 353. № 5. С. 625.
9. Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Ю.Н. Качественный газохроматографический анализ. М.: Наука, 1978. 244 с.
10. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. 2-е изд. Л.: Химия, 1974. 400 с.
11. Zenkevich I.G., Kuznetsova L.M. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1991. V. 56. № 10. P. 2042.
12. Internal Rotation in Molecules // Ed. by W.J. Orville-Thomas. L.: Wiley&Sons, 1974.
13. Levitt M., Sharon P. // Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.). 1989. V. 85. P. 7557.
14. Reviews in Computational Chemistry / Ed. by K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd. N.Y.: VCH Publishers, 1990.
15. Van Gunsteren W.F., Berendsen H.J.C. // Angew Chem. Int. Edn. 1990. B. 29. S. 992.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.144:541.515

ВЛИЯНИЕ АКТИВИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ФОТОДИССОЦИАЦИЮ “ПРИВИТЫХ” ПЕРОКСИДНЫХ РАДИКАЛОВ

© 1999 г. В. И. Пергушов, Н. Ю. Осокина, М. Я. Мельников

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

Поступила в редакцию 08.04.98 г.

Показано, что соотношение эффективностей реакций фотодиссоциации “привитых” пероксидных радикалов алкильного типа $\text{ROO}^\bullet$ ($\text{R} = \equiv\text{SiOCH}_2^\bullet, \equiv\text{SiOCH}_2\text{CH}_2^\bullet, \equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2^\bullet, \equiv\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2^\bullet$) с разрывом связи O–O или связи C–O зависит от состояния активированной поверхности аэросила.

Изучение механизмов реакций электронно-возбужденных радикалов важно, поскольку их частую определяющую роль в различных процессах, протекающих под действием света, к настоящему времени показана с достаточной определенностью [1]. Вместе с тем, при исследованиях такого рода мы практически всегда сталкиваемся с широким спектром вторичных реакций, в значительной степени маскирующих первичную фотохимическую реакцию и затрудняющих интерпретацию экспериментальных результатов.

Существенный шаг в устранении влияния вторичных реакций – использование методики получения “привитых” к активированной поверхности диоксида кремния радикалов [2] и изучение их фотохимических реакций [3–10]. В то же время полученные нами ранее [9] экспериментальные результаты по изучению фотопревращения “привитого” к активированной поверхности аэросила пероксидного радикала $\equiv\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OO}^\bullet$ свидетельствуют о влиянии состояния активированной поверхности аэросила на эффективность протекания реакции по тому или иному пути.

В настоящей работе нами расширен (по сравнению с [9]) круг объектов исследования, использованы разные способы модификации поверхностных дефектов и предпринята попытка непротиворечивой трактовки полученных результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радикалы пероксидного типа получали реакцией O_2 из газовой фазы ($p \approx 0.01$ Торр, $T \approx 295$ К) с радикалами алкильного типа. Получение “привитых” радикалов алкильного типа осуществляли двумя способами.

Традиционным способом “привитые” радикалы алкильного типа получали присоединением к парамагнитным дефектам $\equiv\text{Si}^\bullet$ или $\equiv\text{SiO}^\bullet$ на ак-

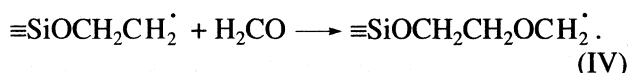
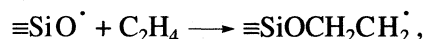
тивированной поверхности аэросила формальдегида из газовой фазы при 295 К



этилена при 190 К



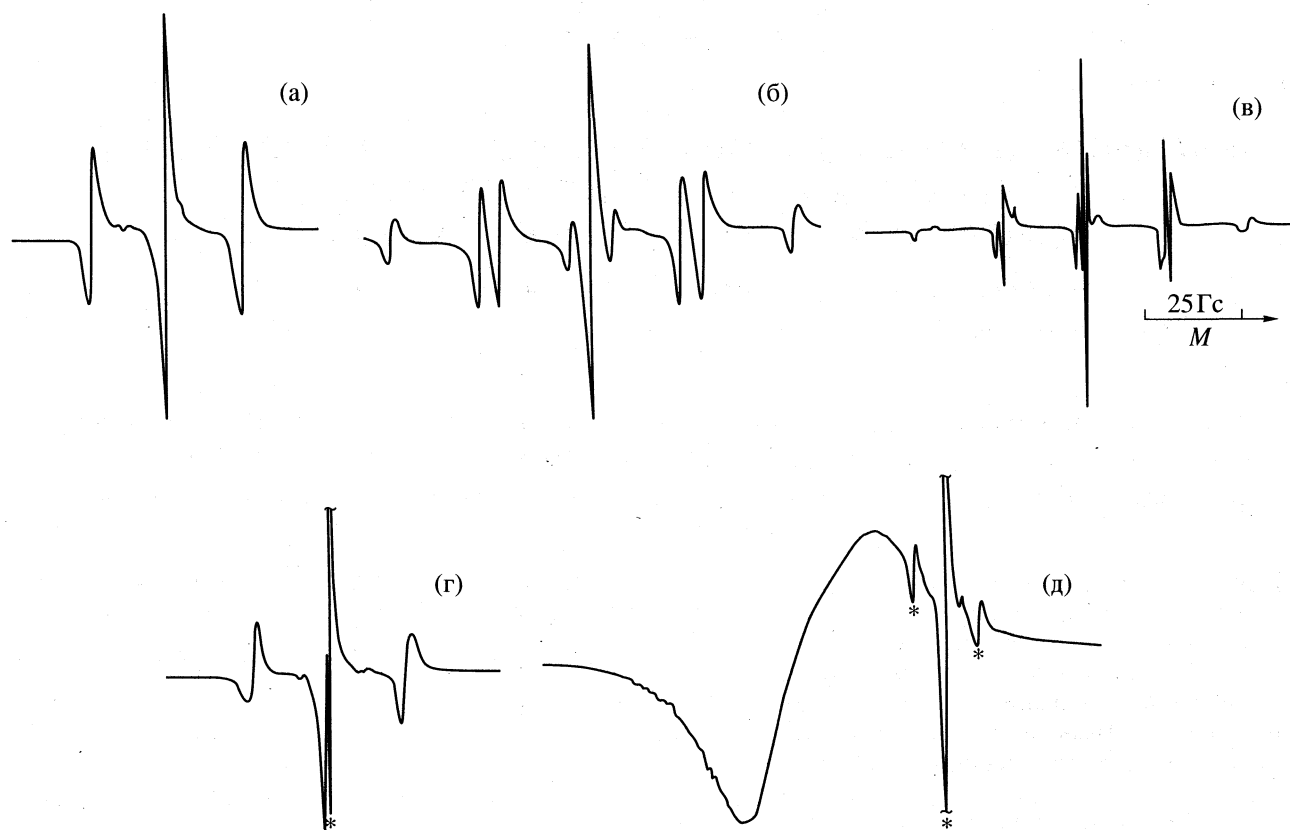
или последовательным присоединением этилена при 190 К и формальдегида при 295 К



Способ получения активированной поверхности аэросила, содержащей определенный тип парамагнитных центров ($\equiv\text{Si}^\bullet$ или $\equiv\text{SiO}^\bullet$), описан в [11]. Количество газообразных реагентов, вводимых в контакт с поверхностью аэросила, контролировали с помощью предварительно откалиброван-

Таблица 1. Константы сверхтонкого расщепления (мТ) в спектрах ЭПР радикалов алкильного типа

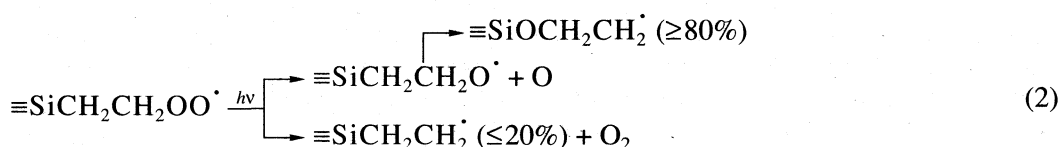
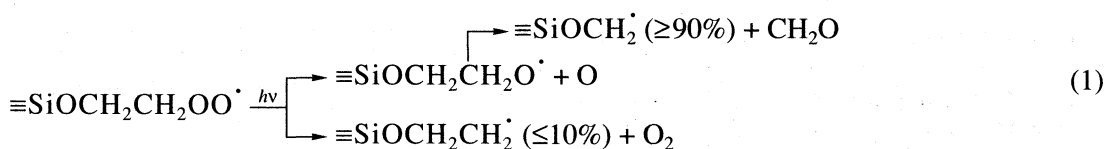
Радикал	Константы
I	$2H, a_{\text{изо}}^{\alpha\text{-H}} = 2.03$
II	$2H, a_{\text{изо}}^{\alpha\text{-H}} = 2.24$ $2H, a_{\text{изо}}^{\beta\text{-H}} = 2.76$
III	$2H, a_{\parallel}^{\alpha\text{-H}} = 1.75, a_{\perp}^{\alpha\text{-H}} = 2.00$ $2H, a_{\parallel}^{\beta\text{-H}} = 2.11, a_{\perp}^{\beta\text{-H}} = 2.20$ $\Delta g = g_{\perp} - g_{\parallel} = 0.0004$
IV	$2H, a_{\text{изо}}^{\alpha\text{-H}} = 1.95$



Спектры ЭПР “привитых” радикалов алкильного типа I–IV (а–г соответственно) и пероксидных радикалов I–IV' (д); звездочкой обозначен сигнал от углеродных отложений, образующих при термохимической активации поверхности аэросила.

ного манометра Пирани. Регистрацию спектров ЭПР осуществляли на радиоспектрометре X-диапазона Е-3 фирмы “Varian”.

Суть другого нетрадиционного, способа получения “привитых” радикалов I и II отражена в реакциях:



Параметры спектров ЭПР образующихся алкильных радикалов (рисунок, а–г) позволяют нам достаточно надежно определить их структуру (табл. 1). Спектры ЭПР “привитых” пероксидных радикалов, зарегистрированные при комнатной температуре, малоинформативны и представляют собой широкие асимметричные синглетные линии с g -фактором ≈ 2.016 и шириной линии между точками максимального наклона $\Delta H \approx 3.2$ мТ (рисунок, д). Однако знание структуры предшественни-

ков – “привитых” радикалов I–IV – позволяет нам считать структуры пероксидных радикалов I–IV' (см. табл. 2) также известными.

Фотолиз пероксидных радикалов проводился светом с длиной волны 313 нм; источником света служила ртутная лампа среднего давления в комбинации со стандартным узкополосным стеклянным светофильтром из набора для выделения наиболее интенсивных линий спектра испускания возбужденных атомов ртути.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из данных табл. 2, при фотолизе “привитых” пероксидных радикалов, полученных традиционным способом, наблюдается существенно бóльшая эффективность реакции фотодиссоциации с разрывом связи О–О по сравнению с эффективностью реакции фотодиссоциации с разрывом связи С–О. Этот результат согласуется с данными [4] и свидетельствует о том, что основной реакцией фотодиссоциации “привитых” пероксидных радикалов, полученных таким способом, является разрыв связи О–О с образованием радикалов алкоксильного типа, стабилизирующихся посредством реакции элиминирования H_2CO (радикалы I', II', IV') или реакции изомеризации (III'). Такие механизмы стабилизации образующихся алкоксильных радикалов рассматривались ранее [4, 12, 13]. При фотодиссоциации пероксидных радикалов по связи С–О наблюдается образование радикалов алкильного типа I, II, III (для пероксидных радикалов I–III соответственно) и II (для пероксидных радикалов IV'), поскольку образующийся в последнем случае алкильный радикал IV, по-видимому, является колебательно-возбужденным и стабилизируется с отщеплением молекулы формальдегида [12]. Парамагнитные продукты фотодиссоциации пероксидных радикалов с разрывом связи О–О или связи С–О обозначены в табл. 2 как $\text{R}_{\text{O-O}}$ или $\text{R}_{\text{C-O}}$ соответственно.

Фотолиз “привитых” пероксидных радикалов такого же строения, но полученных нетрадиционным способом, несмотря на тот же качественный состав радикальных продуктов фотопревращения, приводит к кардинальному изменению соотношения эффективностей реакций фотодиссоциации с разрывом связей О–О и С–О (табл. 2).

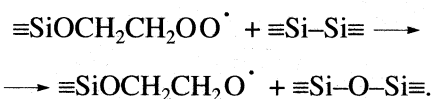
Таким образом, способ получения предопределяет направление фотодиссоциации “привитых” пероксидных радикалов. Полученный экспериментальный факт привел нас к предположению о влиянии на направление фотодиссоциации пероксидных радикалов диамагнитных дефектов на активированной поверхности диоксида кремния. Действительно, традиционный способ получения “привитых” радикалов алкильного типа практически не затрагивает диамагнитные поверхностные дефекты на активированной поверхности аэросила, кроме случая получения радикала IV', когда в систему вводится формальдегид, необратимо адсорбирующийся на поверхности аэросила, в количестве, существенно превышающем (в ≈ 10 раз) число алкильных радикалов II. Отличительная особенность нетрадиционного способа получения “привитых” радикалов алкильного типа I и II может заключаться в возможном изменении в составе поверхностных дефектов вблизи “привитых” пероксидных радикалов на стадии фотолиза радикалов II' и III' (см. схемы (1) и (2)).

Таблица 2. Соотношения эффективностей реакций фотодиссоциации “привитых” пероксидных радикалов ($A = [\text{R}_{\text{O-O}}]/[\text{R}_{\text{C-O}}]$)

Радикал	A	A'
$\equiv\text{SiOCH}_2\text{OO}^\bullet$ (I')	100 : 1	7 : 1
$\equiv\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OO}^\bullet$ (II')	15 : 1	1 : 2
$\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OO}^\bullet$ (III')	5 : 1	1 : 1
$\equiv\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OO}^\bullet$ (IV')	–	2 : 1

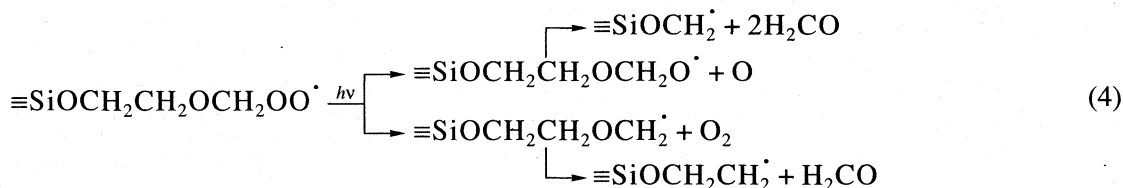
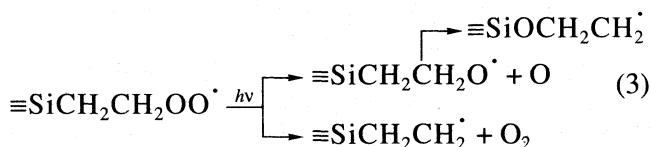
Примечание. Величина A определена при фотолизе “привитых” пероксидных радикалов, полученных традиционным способом; A' – при фотолизе “привитых” пероксидных радикалов I' и II', полученных нетрадиционным способом, или радикалов III' и IV', полученных традиционным способом, но в присутствии адсорбированных на поверхности аэросила молекул формальдегида в количестве, превышающем в ≈ 10 раз количество “привитых” радикалов.

На наш взгляд, влияние на соотношение эффективностей протекания реакций фотодиссоциации “привитых” пероксидных радикалов с разрывом связей О–О или С–О на поверхности аэросила могли бы оказывать такие дефекты, как кислородные вакансии. Кислородные вакансии можно представить себе как фрагмент решетки диоксида кремния, не содержащий атома кислорода между двумя атомами кремния, $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ [14–16]. Известны многочисленные экспериментальные данные, заставившие исследователей предположить наличие на поверхности диоксида кремния центров адсорбции, отличных от гидроксильных групп, для молекул, обладающих свободными электронными парами [17]. При наличии в решетке кислородных вакансий, термодинамическая равновесная концентрация которых в используемых нами образцах могла по данным [14] составить $\approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$; часть атомов кремния на поверхности склонна к взаимодействию с электронодонорными группами, в частности группами $-\text{OO}^\bullet$ “привитых” пероксидных радикалов. Это допущение позволило нам предположить [9], что присутствие вблизи “привитого” пероксидного радикала кислородной вакансии и их взаимная координация способствуют протеканию реакции фотодиссоциации с разрывом связи О–О и одновременно “залечиванию” дефекта



В этом случае в ближайшей окрестности “привитых” пероксидных радикалов, полученных нетрадиционным способом, концентрация кислородных вакансий уже должна быть значительно уменьшена. Естественно было предположить, что ослабить влияние вакансий на направление реакций фотодиссоциации можно адсорбцией на поверхности молекул, в структуре которых имеются электронодонорные группы. Так, экспери-

менты были проведены нами при изучении фотолиза пероксидных радикалов III' и IV' при комнатной температуре (в качестве адсорбата нами был взят формальдегид). Наблюдаемые в изученных системах реакции представлены ниже:



Полученные данные (табл. 2) свидетельствуют о том, что при блокировании поверхностных дефектов молекулами формальдегида относительная эффективность канала реакции фотодиссоциации “привитых” пероксидных радикалов с разрывом связи О—О уменьшается в несколько раз. Интересным, на наш взгляд, является тот факт, что необходимое для такого эффекта число адсорбированных молекул формальдегида было примерно на порядок больше числа “привитых” радикалов, но примерно на порядок меньше числа кислородных вакансий на поверхности аэросила, оцененного из их термодинамически равновесной концентрации [14].

В качестве возможного объяснения этого экспериментального факта можно использовать данные работы [16], где отмечено, что возможно взаимопревращение между кислородной вакансией и двухкоординированным атомом кремния ($\equiv\text{Si}\cdot$) и предложено смещение этого равновесия в направлении преимущественной стабилизации $\equiv\text{Si}\cdot$. Таким образом, реальная поверхностная концентрация кислородных вакансий может быть меньше оцененной из термодинамических данных, и количества адсорбированных молекул формальдегида может быть достаточно для блокирования всех кислородных вакансий.

На наш взгляд, соотношение каналов реакций фотодиссоциации “привитых” пероксидных радикалов с разрывом связей О—О и С—О может зависеть и от строения радикалов. Однако мы считаем необходимым отметить, что соотношения, полученные в условиях ослабления влияния дефектов поверхности (1 : 2 для радикала II'– и 1 : 1 для радикала III') близки к определенному при фотолизе радикала $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ в газовой фазе (1 : 3 [18]).

Таким образом, полученные экспериментальные данные указывают на то, что поверхность аэросила нельзя считать инертной, по крайней мере, при изучении реакций электронно-возбужденных пероксидных радикалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-33662).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельников М.Я., Смирнов В.А. Фотохимия органических радикалов. М.: Изд-во МГУ, 1994. 336 с.
2. Радциг В.А. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 1. С. 173.
3. Королькова Е.М., Радциг В.А., Мельников М.Я. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 8. С. 1046.
4. Королькова Е.М., Радциг В.А., Мельников М.Я. // Там же. 1991. Т. 10. № 1. С. 41.
5. Mel'nikov M.Ya., Osokina N.Yu., Pergushov V.I. // Mendeleev Comm. 1995. № 4. Р. 140.
6. Устынюк Л.Ю., Радциг В.А., Сенченя И.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 12. С. 2409.
7. Серопегина Е.Н., Осокина Н.Ю., Пергушов В.И., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1507.
8. Пергушов В.И., Осокина Н.Ю., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 1. С. 25.
9. Пергушов В.И., Мельников М.Я., Осокина Н.Ю. // Докл. РАН. 1997. Т. 353. № 4. С. 513.
10. Пергушов В.И., Осокина Н.Ю., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 3. С. 212.
11. Бобышев А.А., Радциг В.А. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 4. С. 925.
12. Пергушов В.И., Осокина Н.Ю., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 5. С. 367.
13. Пергушов В.И., Осокина Н.Ю., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 6. С. 442.
14. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига: Зинатне, 1985. 244 с.
15. Бреховских С.М., Тюльнин В.А. Радиационные центры в неорганических стеклах. М.: Энергоатомиздат, 1988. 197 с.
16. Радциг В.А. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 8. С. 125.
17. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 459 с.
18. Hartmann D., Karthaus J., Zellner R. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 7. Р. 2963.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

УДК 577.15.024

ВЛИЯНИЕ АНДРОСТЕНОНА НА ЩЕЛОЧНУЮ ФОСФАТАЗУ,
ИММОБИЛИЗОВАННУЮ НА ПРИРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ© 1999 г. Л. Ф. Атякшева*, Е. С. Чухрай*, О. М. Полтораки*,
А. А. Козленков*, В. В. Вознесенская*, Ч. Д. Вайсоки*** *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*** *Monell Center of Chemical Sense, Philadelphia, USA*

Поступила в редакцию 14.04.98 г.

Установлено, что одорант андростенон связывается молекулярными рецепторами обонятельного эпителия, приготовленного в виде гетерогенных биокатализаторов из обонятельной выстилки лабораторных животных: мыши (ОВI) и крысы (ОВII); ОВИ и ОВII являются гетерогенными носителями щелочной фосфатазы, связанной с природными мембранами необратимо. Показано, что в результате необратимого связывания андростенона молекулярными рецепторами ОВИ и ОВII фосфатазная активность падает, а ингибирование осуществляется по конкурентному механизму. При полном насыщении системы андростеноном остается 15–20% активных центров щелочной фосфатазы, которые, скорее всего, принадлежат тканеспецифической щелочной фосфатазе (КФ 3.1.3.1).

Рецепция одорантов у млекопитающих осуществляется специализированными белками-рецепторами. Они расположены на наружных поверхностях нейронов, встроенных в обонятельный эпителий носовой полости – обонятельную выстилку. На основе изолированной обонятельной выстилки лабораторных животных приготовлен гетерогенный биокатализатор ОВ [1], обладающий высоким уровнем общей фосфатазной активности. Существенный вклад в общую активность вносит щелочная фосфатаза [2], а также щелочная фосфатаза, необратимо связанная с поверхностью, которая, скорее всего, встроена в трансмембранный комплекс обонятельных рецепторов. Некоторые белки-рецепторы биологически активных соединений обнаруживают фосфатазную активность подобно опиоидному μ -рецептору [3].

Для изучения фосфатазной активности белков, прочно связанных с мембранами, применяли активную отмывку ОВ от обратимо адсорбированной щелочной фосфатазы, а затем титровали активные центры обратимыми аминокислотными ингибиторами L-Phe и homo-L-Arg [4], что позволило определить каталитическую константу $k_{\text{cat}} = 0.3 \text{ мин}^{-1}$ на основании данных, приведенных в работе [5]. Полностью отмытый от растворимых форм щелочной фосфатазы биокатализатор ОВ содержит иммобилизованную щелочную фосфатазу, которая проявляет конформационную изомеризацию под влиянием субстрата *n*-нитрофенилфосфата. Конформационная изомеризация сопровождается обратимой активацией иммобилизованного фермента. Связывание феромона андростенона с обонятельными рецепторами приводит к исчезновению на кривой зависимости ско-

рости дефосфорилирования от концентрации субстрата характеристических точек, отвечающих изомеризации белка. При этом в качестве транспортного белка для нерастворимого в воде андростенона использовали растворимую щелочную фосфатазу из слизистой кишечника тюленя [6].

Цель данной работы – изучение влияния андростенона на иммобилизованную щелочную фосфатазу при связывании одоранта обонятельными молекулярными рецепторами ОВ из газовой фазы в отсутствие транспортного белка в контактном буферном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение активности щелочной фосфатазы в гетерогенной каталитической системе в присутствии катализатора ОВ подробно описано в [1]. Расчет эффективных параметров уравнения Михаэлиса для двух форм щелочной фосфатазы ($F1$ и $F2$), возникающих в результате конформационной изомеризации, осуществляли на основе обобщенного уравнения Хилла [7].

Приготовление гетерогенных биокатализаторов. Гетерогенный биокатализатор ОВ готовили на основе обонятельного эпителия лабораторных животных по методикам [6]. В работе использовали гетерогенный биокатализатор ОВИ, полученный на основе обонятельной выстилки самца белой мыши чистой генетической линии СВА и биокатализатор ОВII, полученный на основе обонятельной выстилки самки крысы.

Перенос нерастворимого в воде андростенона на обонятельные рецепторы осуществляли из газовой фазы. Для снятия диффузионных

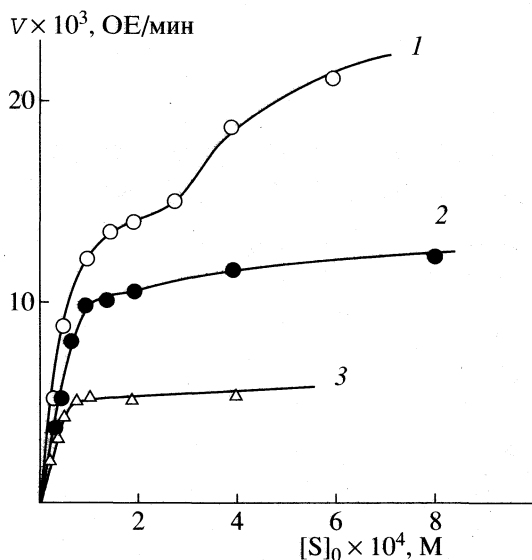


Рис. 1. Субстратные зависимости фосфатазной активности ОВІ для контрольного образца (1) и того же образца после продувки гетерогенной каталитической системы в течение 2 (2) и 24 ч (3) воздухом, насыщенным парами андростенона. Для кривой 1: $K_1 = 8 \times 10^{-5}$ М, $V_1 = 10$ мкМ/мин; $K_{II} = 4 \times 10^{-4}$ М, $V_{II} = 17$ мкМ/мин. Для кривых 2 и 3: $K_m = 6 \times 10^{-5}$ М, $V_1 = 7.5$ мкМ/мин, $V_2 = 2.5$ мкМ/мин.

ограничений реакцию смесь перемешивали путем продувания очищенного воздуха со скоростью 2.5–5 л/ч. В ряде экспериментов воздух предварительно насыщали, пропуская его через промывалку с раствором андростенона в минеральном масле.

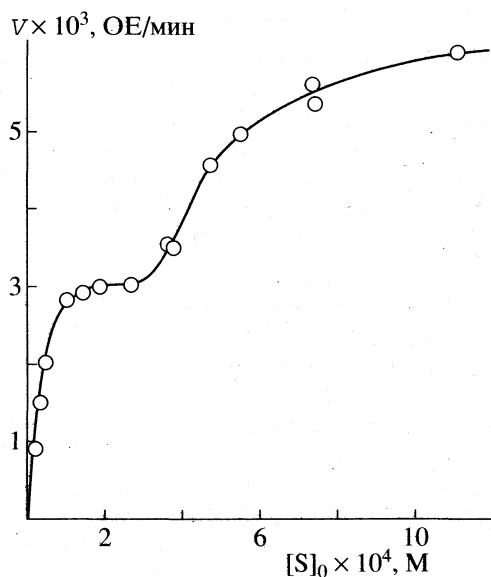


Рис. 2. Субстратная зависимость фосфатазной активности ОВІІ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранние исследования показали [6], что при использовании в качестве модельного транспортно-го белка растворимой щелочной фосфатазы для растворения андростенона в виде комплекса ЕА (здесь Е – энзим, а А – андростенон) приводит к дополнительной адсорбции растворимой щелочной фосфатазы на поверхности носителя ОВ и как следствие к появлению дополнительной активности. Многократное отмывание образца не полностью смывает адсорбированный фермент вследствие высокого сродства к поверхности, так как константа его адсорбционного равновесия равна 5.5×10^{-8} М. Чтобы избежать этого, здесь была применена новая методика предъявления феромона – из газовой фазы. Через гетерогенную каталитическую систему пропускали воздух, насыщенный парами андростенона.

На рис. 1 приведена зависимость скорости дефосфорилирования от концентрации *n*-нитрофенилфосфата. На кривой 1 отчетливо виден перегиб как результат конформационной изомеризации щелочной фосфатазы ОВІ. Аналогичная кривая получена для другого образца ОВІІ (рис. 2). Для обработки подобного вида кривых использовали обобщенное уравнение Хилла [7], позволяющее вычислить параметры уравнения Михаэлиса (K и V) для обеих форм фермента: начальной – $F1$ и возникшей в результате изомеризации формы – $F2$. На рис. 3 показан способ расчета параметров уравнения Михаэлиса по данным рис. 2. Полученные численные значения констант приведены в подписи к рисунку. Сравнение результатов показывает, что определяемые параметры не зависят от источника получения гетерогенного катализатора ОВ и пола животного и составляют:

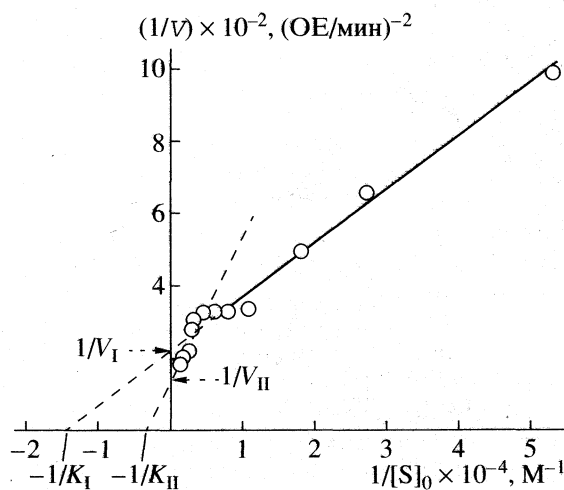


Рис. 3. Данные рис. 2 в двойных обратных координатах для определения параметров уравнения Михаэлиса ($F1$ и $F2$), согласно обобщенному уравнению Хилла [7]: $K_1 = 6.7 \times 10^{-5}$ М, $V_1 = 2.25$ мкМ/мин; $K_{II} = 2.8 \times 10^{-4}$ М; $K_{II} = 2.8 \times 10^{-4}$ М и $V_{II} = 3.6$ мкМ/мин.

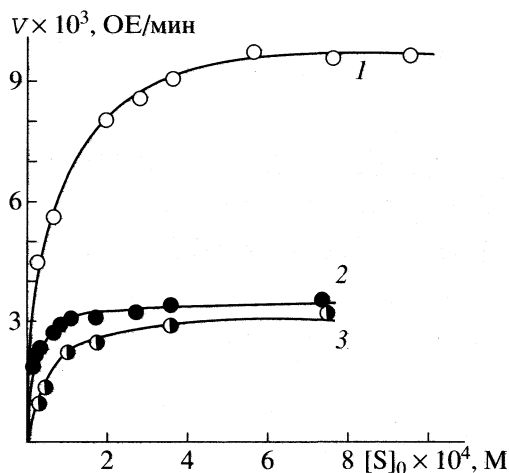


Рис. 4. Субстратная зависимость фосфатазной активности ОВІІ после предварительной продувки воздухом, насыщенным парами андростенона: 1 – 2, 2 – 4, 3 – 24 ч. Константы Михаэлиса $K_2 = K_4 = K_{24} = 7 \times 10^{-5}$ М; $V_2 = 6$, $V_4 = 25$, $V_{24} = 1.9$ мкМ/мин (нижние индексы у параметров Михаэлиса показывают время продувки системы андростеноном).

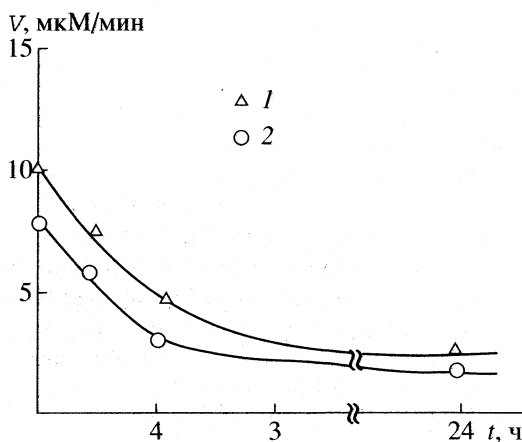


Рис. 5. Зависимости максимальной скорости фосфатазной реакции от времени обработки воздухом, насыщенным парами андростенона, для катализаторов ОВІ (1) и ОВІІ (2).

$K_I = (7 \pm 1.5) \times 10^{-5}$ М и $K_{II} = (3 \pm 1) \times 10^{-4}$ М для форм F1 и F2 соответственно, а $V_{II}/V_I = 1.6$. Это означает, что вклад активации в результат конформационной изомеризации белка составляет 60%. При этом в аллостерическом центре связывается три молекулы субстрата.

При связывании андростенона из газовой фазы не происходит конформационная изомеризация иммобилизованной щелочной фосфатазы, т.е. андростенон конкурирует с молекулами субстрата за центр связывания, подавляя этот эффект. Это видно из сравнения рис. 1 и рис. 4. Кривые зависимости v от $[S]_0$ соответствуют уравнению Михаэлиса. В работе [6] также отмечено исчезновение конформационной изомеризации под влиянием андростенона для ОВ чистой линии

СВА, однако отличие состоит в уменьшении максимальной скорости реакции гидролиза *n*-нитрофенилфосфата при предъявлении андростенона из газовой фазы. При этом время контакта с воздухом, насыщенным парами андростенона, играет решающую роль.

На рис. 5 показана зависимость максимальной скорости реакции дефосфорилирования андростенона от времени предобработки биокатализаторов ОВІ и ОВІІ воздухом, насыщенным парами андростенона.

Приведенные здесь данные показывают, что в результате связывания андростенона белками-рецепторами из газовой фазы сопутствующая им фосфатазная активность падает. Падение фосфатазной активности ОВІ и ОВІІ тем больше, чем больше время контакта гетерогенного катализатора с газовой фазой, насыщенной парами андростенона. Через 24 ч достигается предельное значение активности. При этом общее содержание активных центров щелочной фосфатазы для ОВІ уменьшается от 132 до 20 нМ, а для ОВІІ от 100 до 20 нМ. Поскольку в результате связывания андростенона константа K_m не изменяется, то механизм ингибирования относится к конкурентным. Это означает, что при необратимом связывании андростенона с белками-рецепторами “включаются” соответствующие центры фосфатазной активности. Остаточная активность, равная 15–20%, скорее всего, связана с тканенеспецифической щелочной фосфатазой.

Таким образом, в настоящем исследовании показано, что связывание андростенона молекулярными рецепторами обонятельного эпителия млекопитающих может быть осуществлено из газовой фазы, насыщенной парами андростенона. Андростенон связывается необратимо и при этом “выключает” фосфатазную активность молекулярных рецепторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-04-48864).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чухрай Е.С., Полторак О.М., Атякишева Л.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 336.
2. Гладышева О.С., Кукушкина Д.М., Мартынова Г.И. // Сенсорные системы обоняния и вкуса. Л.: Наука, 1980. С. 18.
3. Roy S., Lee N.M., Loch H.N. // Biochem. Res. Comm. 1986. V. 140. № 2. Р. 660.
4. Пряхин А.Н., Полторак О.М. // Вестн. МГУ. Химия. 1982. Т. 23. № 3. С. 233.
5. Чухрай Е.С., Атякишева Л.Ф., Веселова М.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 354.
6. Чухрай Е.С., Атякишева Л.Ф., Полторак О.М. и др. // Там же. 1997. Т. 71. № 2. С. 347.
7. Полторак О.М., Левашов П.А., Чухрай Е.С. // Там же. 1995. Т. 69. № 3. С. 511.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 537.363

**КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ПРИ КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ
В УСЛОВИЯХ ПРОДОЛЬНОГО ГРАДИЕНТА
НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ**

© 1999 г. С. Н. Семенов

Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

Поступила в редакцию 13.10.97 г.

Показано, что в системе продольным градиентом скорости движения частиц положение максимума пика зависит от параметров кинетики взаимных превращений ионных форм, при этом разрешающая способность системы является наивысшей, когда характерное значение дисперсии пика, вызванной флуктуациями скорости движения, обусловленными пребыванием в различных ионных формах, равно нулю. Установлено, что это возможно, например, когда электрофоретические подвижности обоих ионных форм одинаковы. Способность рассмотренной системы к разделению по кинетическим параметрам объяснена специфическим механизмом, обусловленным сильно нелинейной зависимостью положения пика от времени (наиболее благоприятная ситуация с разрешением пиков с различными временами реакции может сложиться для относительно крупных ионов, например, белков, у которых коэффициент диффузии относительно мал). В оптимальной ситуации с помощью рассматриваемого метода показана возможность определения относительно коротких времен реакции (порядка сотых секунды), которые недоступны другим транспортным методам анализа.

Транспортные аналитические методы, т.е. методы, где анализ происходит на основе различий в скоростях движения исследуемых объектов, довольно давно используются в аналитической химии для анализа кинетики химических, конформационных или фазовых превращений. В частности, последние несколько лет активно развивается электрофоретически опосредованный кинетический анализ [1–3], где используется “раздельный старт” двух проб, содержащих каждая по одному из двух взаимодействующих веществ в капилляре для электрофореза. К концам капилляра прикладывают электрическое поле, и две пробы с компонентами, двигаясь в капилляре с различными скоростями, встречаются, происходит химическая реакция, и пробы расходятся. Весь этот процесс используется для анализа кинетики реакции. При этом характерные времена реакций, доступные для анализа, имеют тот же порядок величины, что и время частичного совпадения положений проб с компонентами; это время составляет не менее десяти секунд.

Другой способ анализа кинетики взаимодействия, который использовался в газовой хроматографии, состоит в создании “ступеньки” какого-либо параметра в колонке (например, температуры) [4–6], через которую пропускают пробу, содержащую взаимодействующие компоненты. При попадании пробы на “ступеньку” значение константы химического равновесия скачком изменяется, смеси необходимо некоторое время (которое зависит от кинетики реакции), чтобы прийти

к новому состоянию равновесия, после чего в колонке устанавливается новая скорость движения пробы. Во время установления равновесия скорость движения пробы отличается как от “старой” скорости пробы, так и от новой, так что след от пребывания пробы в неравновесном состоянии представляет собой не зависящий от времени сдвиг в положении пика. Таким образом, временная чувствительность такого метода также ограничена временами, которые могут вызвать заметные на фоне уширения пика сдвиги.

В принципе, чувствительность такой методики может быть повышена путем создания целого ряда “ступенек” вдоль колонки, в результате чего величина “кинетического” сдвига положения пика увеличивается в число раз, равное числу ступенек в колонке. Альтернативой увеличению числа ступенек могло бы стать непрерывное изменение параметров, определяющих скорости движения частиц, вдоль колонки. Как предельный случай такого “многоступенчатого” процесса анализа кинетики может быть рассмотрена ситуация, когда какие-либо из параметров системы изменяются непрерывно вдоль колонки. При этом довольно трудно предсказать а priori, какие именно параметры системы могут наиболее сильно “проявить” кинетику реакции в пробе. Однако очевидно очевидным является то, что для кинетических исследований необходимо выбирать транспортные аналитические методы с высокой разрешающей способностью, т.е. с минимально возможным размытием пика, обусловленным ди-

намикой процесса (диффузией, тейлоровской диффузией в неоднородном профиле скоростей потока и т.д.). Вероятно, разрешающая способность капиллярного электрофореза (КЭ) является рекордной в настоящее время, поскольку этой методике изначально присуща только одна причина для размытия пика – продольная диффузия, в то время как другие транспортные методы обычно обладают целым набором таких причин.

Цель данной работы – теоретическое рассмотрение возможности изучения кинетики химических реакций и других превращений в пробе, введенной в капилляр для КЭ, где существует продольный градиент скорости движения частиц. Такой продольный градиент скорости движения может быть вызван продольным градиентом температуры, который за счет температурной зависимости вязкости среды может влиять как на электрофоретические подвижности, так и на их коэффициенты диффузии [7]. Для амфотерных ионов продольный градиент скорости также может задаваться продольным градиентом pH жидкостеносителя, как это делается при изоэлектрической фокусировке [8].

Поскольку целью данной работы является скорее теоретический анализ принципиальных возможностей рассматриваемой ситуации, чем расчеты для сравнения с результатами конкретных экспериментов, автор ограничивается здесь рассмотрением только продольного изменения скорости пробы в КЭ, пренебрегая продольными градиентами других физико-химических параметров, которые могут быть вызваны, например, продольным градиентом температуры.

ПОСТАНОВКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

Рассмотрим два компонента с концентрациями c_1 и c_2 , взаимодействующих по кинетике первого порядка. В этом случае баланс вещества в химической реакции описывается уравнениями

$$(\partial c_1 / \partial t)_k = k_2 c_2 - k_1 c_1, \quad (1)$$

$$(\partial c_2 / \partial t)_k = k_1 c_1 - k_2 c_2, \quad (2)$$

где k_1 и k_2 условно можно назвать постоянными скорости прямой и обратной химической реакции, а t представляет собой время. Через период времени порядка k_1^{-1} , k_2^{-1} гомогенная система должна прийти в химическое равновесие, где

$$c_1 / c_2 = \chi = k_2 / k_1. \quad (3)$$

Если реакция происходит в пробе, введенной в капилляр для КЭ с поперечно-однородным распределением концентраций, то уравнения баланса вещества с учетом дрейфа в электрическом поле,

диффузии и химической реакции (уравнения (1), (2)) принимают вид

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}[v_1(z)c_1] + D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} + k_2 c_2 - k_1 c_1, \quad (4)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}[v_2(z)c_2] + D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial z^2} + k_1 c_1 - k_2 c_2, \quad (5)$$

где

$$v_{1,2}(z) = b_{1,2}(z)E(z) \quad (6)$$

– скорость ионов соответствующего компонента, z – расстояние вдоль капилляра, $b_{1,2}(z)$ – электрофоретические подвижности компонентов, $E(z)$ – напряженность электрического поля, $D_{1,2}$ – коэффициенты диффузии ионов компонентов. Рассмотрим ситуацию, когда скорости компонентов изменяются с расстоянием линейно

$$v_{1,2}(z) = v_{01,2}(1 + z/l), \quad (7)$$

где $v_{01,2}(z)$ – скорости компонентов в точке $z = 0$, в которой компоненты находятся в момент времени $t = 0$. Параметр l представляет собой характерную длину, на которой изменяется скорость иона компонента. Параметр l может быть как положительным, когда скорость увеличивается с ростом расстояния, так и отрицательным, когда скорость убывает. По причинам, которые станут понятными ниже, мы ограничимся рассмотрением первого случая, когда $l > 0$.

Для описания формы выходного пика используем, как обычно, метод моментов, где получают уравнения для моментов выходной кривой

$$\overline{z_{1,2}^n}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} z^n c_{1,2}(z, t) dz \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (8)$$

которые затем используются для вычисления суммарного первого момента $\bar{z}$ и дисперсии $\sigma^2 = \bar{z}^2 - \bar{z}^2$ пробы, где

$$\bar{z} = \bar{z}_1 + \bar{z}_2, \quad (9)$$

$$\bar{z}^2 = \bar{z}_1^2 + \bar{z}_2^2. \quad (10)$$

Уравнения для моментов получаются путем умножения уравнений (4), (5) на z^n и последующего интегрирования по частям с учетом выражения (7). Интегрирование с нулевой степенью z дает

$$\bar{c}_1 + \bar{c}_2 = 1, \quad (11)$$

где черта сверху, как и для моментов, по-прежнему означает интегрирование в интервале $[-\infty, \infty]$.

Очевидно также, что в среднем проба находится в равновесии, т.е.

$$\bar{c}_1/\bar{c}_2 = \chi. \quad (12)$$

Используя выражения (11) и (12), легко получить

$$\bar{c}_1 = \chi/(1 + \chi) = \Phi, \quad (13)$$

$$\bar{c}_2 = \frac{1}{(1 + \chi)} = 1 - \Phi, \quad (14)$$

где Φ – равновесная доля ионов первого сорта.

Вычисление “парциальных” первых моментов пиков и суммарного первого момента пика. Интегрируя уравнения (4) и (5), умноженные на z , по частям в интервале $[-\infty, \infty]$ мы получаем

$$\partial \bar{z}_1 / \partial t = \Phi v_{10} + v_{10} \bar{z}_1 / l + k_2 \bar{z}_2 - k_1 \bar{z}_1, \quad (15)$$

$$\partial \bar{z}_2 / \partial t = (1 - \Phi) v_{20} + v_{20} \bar{z}_2 / l + k_1 \bar{z}_1 - k_2 \bar{z}_2. \quad (16)$$

Обыкновенные линейные дифференциальные уравнения (15), (16) легко решаются с помощью преобразования Лапласа, которое сводит их к системе обыкновенных линейных уравнений для лаплас-изображений

$$\bar{\bar{z}}_{1,2}^n = \int_0^\infty e^{-pt} \bar{z}_{1,2}^n(z, t) dt, \quad (17)$$

где p – параметр преобразования Лапласа. Уравнения, которые получаются из уравнений (15), (16) после преобразования (17), имеют вид

$$(p + k_1 - v_{10}/l) \bar{\bar{z}}_1 - k_2 \bar{\bar{z}}_2 = \Phi(v_{10}/p), \quad (18)$$

$$k_1 \bar{\bar{z}}_1 + (p + k_2 + v_{20}/l) \bar{\bar{z}}_2 = (1 - \Phi)(v_{20}/p). \quad (19)$$

Чтобы получить оригиналы лаплас-изображений $\bar{\bar{z}}_{1,2}$, удобно представить главный определитель системы уравнений (18), (19) в виде

$$(p - p_-)(p - p_+), \quad (20)$$

где $p_{\pm}$ корни уравнения

$$(p + k_1 - v_{10}/l)(p + k_2 - v_{20}/l) - k_1 k_2 = 0. \quad (21)$$

Наиболее интересной принципиальной возможностью является возможность наблюдения относительно коротких времен реакции $\sim k_1^{-1}, k_2^{-1}$, которые намного меньше, чем характерные времена наблюдения процесса электрофореза $\cong p^{-1}$, которые, как правило, имеют тот же порядок, что и характерные времена прохождения капилляра $\cong l/v_{01,2}$ при движении с начальными скоростями электрофореза. В этом случае корни урав-

нения (21) приближенно могут быть записаны следующим образом:

$$p_+ \approx (1/\tau_e)(1 + \tau_r/\tau_e^*), \quad (22)$$

$$p_- \approx -1/\tau_r, \quad (23)$$

где

$$\langle v_0 \rangle = \Phi v_{01} + (1 - \Phi) v_{02} \quad (24)$$

– средняя начальная скорость пробы, а

$$\tau_r = 1/(k_1 + k_2) \quad (25)$$

– характерное время реакции. Здесь

$$\tau_e = l/\langle v_0 \rangle, \quad (26)$$

$$1/\tau_e^* = [v_{01}(1 - \Phi) + v_{02}\Phi]/l \quad (27)$$

представляют собой характерное время прохождения отрезка длиной l со средней постоянной скоростью пробы $\langle v_0 \rangle$ и характерное время “перестройки” компонентов пробы к новым условиям соответственно. При характерных временах наблюдения $\approx p^{-1} \ll p_-^{-1}$, когда $p \approx p_+$, получают приближенные выражения для лаплас-изображений $\bar{\bar{z}}_{1,2}$, что приводит к выражению для суммарного первого момента пика

$$\bar{\bar{z}} = \langle v_0 \rangle / p(p - p_+). \quad (28)$$

Напомним, что в выражениях выше параметр p_+ определяется выражением (22). С учетом этого обстоятельства, а также с помощью стандартных таблиц преобразований Лапласа [10] мы получаем из выражения (28)

$$\bar{z}(t) = l \left\{ \exp[(t/\tau_e)(1 + \tau_r/\tau_e^*)] - 1 \right\}. \quad (29)$$

Выражение (29) описывает малый относительный вклад (порядок τ_r/τ_l) кинетики реакции во временную зависимость первого момента пика при “градиентном” КЭ.

Вычисление второго момента дисперсии пика.

Умножая уравнения (4) и (5) на z^2 и интегрируя их по частям в интервале $[-\infty, \infty]$, мы получаем уравнения для “парциальных” вторых моментов

$$\partial \bar{\bar{z}}_1^2 / \partial t = 2\Phi D_1 + 2v_{10} \bar{\bar{z}}_1 + \quad (30)$$

$$+ 2(v_{10} \bar{\bar{z}}_1^2 / l) + k_2 \bar{\bar{z}}_2^2 - k_1 \bar{\bar{z}}_1^2,$$

$$\partial \bar{\bar{z}}_2^2 / \partial t = 2(1 - \Phi) D_2 + 2v_{20} \bar{\bar{z}}_2 + \quad (31)$$

$$+ 2(v_{20} \bar{\bar{z}}_2^2 / l) + k_1 \bar{\bar{z}}_1^2 - k_2 \bar{\bar{z}}_2^2,$$

где использованы выражения (13) и (14) для “нулевых” моментов $\bar{c}_1$ и $\bar{c}_2$. Как и при вычислении пер-

вых “парциальных” моментов, удобно перейти к лаплас-изображениям, согласно выражению (17). Для лаплас-изображений уравнений (30) и (31) с учетом выражений для лаплас-изображений первых “парциальных” моментов $\bar{z}_1$ и $\bar{z}_2$ получаем

$$(p + k_1 - 2(v_{10}/l))\bar{z}_{11}^2 - k_2\bar{z}_2^2 =$$

$$= 2\Phi(D_1/p) + 2[v_{10}^2/p(p + p_+)], \quad (32)$$

$$(p + k_2 - 2(v_{20}/l))\bar{z}_{11}^2 - k_1\bar{z}_1^2 =$$

$$= 2(1 - \Phi)(D_2/p) + 2[v_{20}^2/p(p + p_+)], \quad (32a)$$

где параметр p_+ определяется уравнением (22).

Повторяя при решении уравнений (32) и (32a) путь, пройденный при решении уравнений (18) и (19), мы получаем уравнение, аналогичное уравнению (21), определяющее корни p_{++} и p_{--} , которые необходимы для представления главного определителя системы в форме (20)

$$p_{++} \approx (2/\tau_e)(1 + \tau_r/\tau_e^*) = 2p_+, \quad (33)$$

$$p_{--} \approx -(1/\tau_r) = p_-. \quad (34)$$

Используя все то же приближение коротких времен реакций, мы получаем из уравнений (33) и (34) выражения для лаплас-изображений вторых “парциальных” моментов

$$\bar{z}_1^2 = 2\Phi \frac{D_1}{p(p - 2p_+)} + 2\Phi \frac{\Phi v_{01}^2 + (1 - \Phi)v_{02}^2}{p(p - p_+)(p - 2p_+)}, \quad (35)$$

$$\bar{z}_1^2 = 2(1 - \Phi) \frac{D_2}{p(p - 2p_+)} +$$

$$+ 2(1 - \Phi) \frac{\Phi v_{01}^2 + (1 - \Phi)v_{02}^2}{p(p - p_+)(p - 2p_+)}. \quad (36)$$

С учетом выражений (35) и (36), получая лаплас-оригиналы вторых парциальных моментов и числя затем лаплас-изображения величины $(\bar{z}_1 + \bar{z}_2)^2$, мы получаем

$$\bar{z}_2^2 = \langle D \rangle \tau_e \left(\exp \left(2 \frac{t}{\tau_e} \left(1 + \frac{\tau_r}{\tau_e^*} \right) \right) - 1 \right) + \tau_e^2 \langle v_{01}^2 \rangle \times$$

$$\times \left(2 \exp \left(\frac{t}{\tau_e} \left(1 + \frac{\tau_r}{\tau_e^*} \right) \right) + \exp \left(2 \frac{t}{\tau_e} \left(1 + \frac{\tau_r}{\tau_e^*} \right) \right) - 3 \right), \quad (37)$$

где

$$\langle D \rangle = \Phi D_1 + (1 - \Phi) D_2 \quad (38)$$

– средний коэффициент диффузии пробы,

$$\langle v_0^2 \rangle = \Phi v_{01}^2 + (1 - \Phi) v_{02}^2 \quad (39)$$

– среднеквадратичная скорость пробы. В выражениях (37), (38) и далее мы пренебрегаем несущим

вкладом кинетики в показателях экспонент.

Выражение (37) в сочетании с выражением (29) для $\bar{z}$ дает суммарную дисперсию пика

$$\sigma^2 = \bar{z}^2 - \bar{z}^2 = \langle D \rangle \tau_e \left(\exp \left(2 \frac{t}{\tau_e} \left(1 + \frac{\tau_r}{\tau_e^*} \right) \right) - 1 \right) +$$

$$+ \tau_e^2 (\langle v_0^2 \rangle - \langle v_0 \rangle^2) \left(\exp \left(\frac{t}{\tau_e} \left(1 + \frac{\tau_r}{\tau_e^*} \right) \right) - 1 \right)^2. \quad (40)$$

Последний член в выражении (40) соответствует разбросу в скоростях движения пробы, вызванного флуктуациями концентраций компонентов c_1 и c_2 . Подобный член известен, например, в теории мицеллярной электрокапиллярной хроматографии [11]. Он исчезает, когда скорости электрофореза обоих компонентов равны.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из приведенных выше выражений, “кинетический” вклад во временную зависимость положения максимума пика должен существовать всегда, за исключением изолированных случаев, когда параметр $1/\tau^*$ обращается в нуль, т.е., например, при $v_{01} = -v_{02}$, $\chi = 1$ ($\Phi = 1/2$). Несмотря на то, что в рассмотренном случае “кинетический” вклад является относительно малой величиной, пики, содержащие наборы компонентов с разными постоянными скорости реакции (т.е. с разными параметрами τ_r), могут быть разрешены благодаря тому, что в этом случае сохраняется характерное преимущество транспортных методов: фракции, отличающиеся по скоростям движения даже незначительно, могут быть разрешены, если процесс анализа протекает достаточно долго. Это происходит, как известно, потому, что процесс размывания пика происходит медленнее, чем перемещение пика. На первый взгляд, в рассматриваемом случае это не так, поскольку как первый момент, так и дисперсия пика примерно одинаково зависят от времени. Для простоты рассмотрим случай $\langle v_0^2 \rangle = \langle v_0 \rangle^2$, который к тому же является наиболее перспективным в смысле эффективности анализа. При $e^{1/\tau_1} \gg 1$ из выражений (29) и (40) получаем

$$\bar{z} = l \exp[(t/\tau_e)(1 + \tau_r/\tau_e^*)], \quad (41)$$

$$\sigma = (\langle D \rangle \tau_e)^{1/2} \exp[(t/\tau_e)(1 + \tau_r/\tau_e^*)], \quad (42)$$

откуда следует, что величина $\sigma/\bar{z}$ остается при больших временах постоянной

$$\sigma/\bar{z}_1 = (\langle D \rangle \tau_e)^{1/2}/l,$$

в то время как высота эквивалентной теоретической тарелки H , с помощью которой обычно определяют эффективность разделения в системе, экспоненциально растет со временем

$$H = \sigma^2 / \bar{z}_l = (\langle D \rangle \tau_e / l) \exp[(t / \tau_e)(1 + \tau_r / \tau_e^*)]. \quad (43)$$

При уменьшении скорости пробы во время движения ($l < 0$) величина H , наоборот, стремится к постоянной величине

$$\sigma^2 / \bar{z}_l = \langle D \rangle \tau_e / l, \quad (44)$$

что с традиционной точки зрения должно соответствовать эффективности разделения, сравнимой с таковой при обычном КЭ.

На самом же деле, такого типа рассуждения вряд ли применимы к системе, где зависимость параметров пика от времени носит сильно нелинейный (экспоненциальный, в нашем случае) характер. В такой системе возможно разделение, которое определяется именно нелинейным характером движения пробы. Чтобы показать это, рассмотрим движение и возможность разделения двух проб, одна из которых содержит компоненты с конечным временем реакции τ_r , а другая — компоненты, реагирующие бесконечно быстро. Для таких проб (a и b соответственно), параметры пиков можно записать в виде

$$\bar{z}_a = l \exp[(t / \tau_e)(1 + \tau_r / \tau_e^*)], \quad (45)$$

$$\bar{z}_b = l \exp(t / \tau_e), \quad (46)$$

$$\sigma_a = \sigma_b = (\langle D \rangle \tau_e)^{1/2} \exp(t / \tau_e). \quad (47)$$

Выражения (45)–(47) описывают пробы, содержащие компоненты, которые могут быть одинаковы во всем, кроме времени реакции τ_r . Считая пики гауссовыми, используем обычный критерий разрешения “4 σ ”:

$$|\bar{z}_a - \bar{z}_b| = 4\sigma. \quad (48)$$

Подставляя выражения (45)–(47) в выражение (48) и используя разложение

$$\exp(\tau_r t / \tau_l^2) \approx 1 - \tau_r t / \tau_l^2,$$

можно получить выражение для времени, которое необходимо для разрешения пиков a и b

$$t^* = 4 \left\{ ((\langle D \rangle \tau_e)^{1/2} / l) (\tau_e^* / \tau_r) \tau_e \right\}. \quad (49)$$

Выражение (49) позволяет оценить своего рода теоретический предел разрешающей способности рассматриваемой системы относительно времен реакции τ_r при характерных значениях параметров. Характерное значение параметра l обычно

составляет порядка 1 см, средняя начальная скорость пробы при напряженности поля $E \approx 10^3$ В/см и подвижностях компонентов $b_{a,b} \approx 10^{-4}$ см²/Вс, которые типичны для большинства ионов, от ионов элементов до коллоидных частиц, составляет $\langle v_0 \rangle \approx 10^{-1}$ см/с.

Рассмотрим достаточно крупные ионы компонентов (например, белки), у которых $\langle D \rangle \approx 10^{-7}$ см²/с. При этих значениях параметров l и $\langle v_0 \rangle$ характерное время прохождения составляет $\tau_l \approx 10$ с. Время разрешения не может существенно (более чем в два–четыре раза) превышать параметр τ_l , поскольку в противном случае длина капилляра существенно превышала бы размер l и необходимо очень высокие напряженности поля на том его конце, куда приходит проба. Подставляя перечисленные значения параметров в выражение (49) при условии $t_{\text{res}} = 4\tau_l$, мы получаем $\tau_r \approx 0.5 \times 10^{-3}$ с. Напомним, что время, необходимое для этого, составляет ≈ 40 с. Для низкомолекулярных ионов, у которых $\langle D \rangle \approx 10^{-5}$ см²/с, время реакции τ_r , доступное наблюдению, составит около 0.05 с на основе тех же рассуждений. При этом длина капилляра составляет $L \approx \bar{z}_{a,b} \approx l e^4 \approx 50$ см. Правда, при этом напряженность поля на дальнем конце капилляра должна составить $\approx 5 \times 10^4$ В/см, что является довольно высоким значением для капиллярного электрофореза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проделанные расчеты показывают, что в системе с продольным градиентом скорости движения частиц положение максимума пика зависит не только от напряженности электрического поля, электрофоретических подвижностей компонентов и константы равновесия между различными ионными формами, но и от параметров кинетики взаимных превращений ионных форм. При этом разрешающая способность системы является наивысшей, когда характерное значение дисперсии пика, вызванной флуктуациями скорости движения, обусловленными пребыванием в различных ионных формах, равно нулю. Это возможно, например, когда электрофоретические подвижности обеих ионных форм одинаковы. Если это условие не выполняется, разрешающая способность системы по отношению к характерному времени реакции значительно ухудшается. Способность рассмотренной системы к разделению по кинетическим параметрам вызывается специфическим механизмом, обусловленным сильно нелинейной зависимостью положения пика от времени. Наиболее благоприятная ситуация с разрешением пиков с различными временами реакции может сложиться для относительно крупных ионов, например, белков, у которых коэффициент диффузии

относительно мал. В оптимальной ситуации рассматриваемый метод может позволить определять относительно короткие времена реакции, порядка сотых секунды, которые недоступны другим транспортным методам анализа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33305а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bao J., Regnier F.E., // J. Chromatogr. 1992. V. 608. P. 217.
2. Harmon B.J., Patterson D.H., Regnier F.E. // Anal. Chem. 1993. V. 65. P. 2655.
3. Monnig C.A., Jorgenson J.W. // Ibid. 1991. V. 63. P. 802.
4. Jacobson S.C., Hergenroder R., Moore A.W., Ramsey J.M. // Ibid. 1994. V. 66. P. 4127.
5. Liu Y.-M., Sweedler J.V. // Ibid. 1996. V. 68. P. 2471.
6. Conder J.R., Young C.L. Physicochemical Measurements by Gas Chromatography. N.Y.: Wiley; 1996. P. 1075.
7. Grushka E. // Theoretical Advances in Chromatography and Related Separation Techniques / Ed. by F. Dondi, G. Guiochon. 1992. Kluwer, Netherlands, 1992. P. 607–632.
8. St. Claire R.L. // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 569R.
9. Korn G.T., Korn T.M. Mathematical Handbook for Scientists and Engineers, N.Y.: McGraw-Hill, 1961.
10. Davis J.M. // Anal. Chem. 1989. V. 61. P. 2455.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.64:536.7:678.19

РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ “СВЯЗАННОЙ” И “СВОБОДНОЙ” ВОДЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТАХ

© 1999 г. И. Б. Рабинович, Е. А. Крылов

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
Поступила в редакцию 27.04.98 г.

Предложены два метода раздельного определения гидратационной и “свободной” воды в равновесно набухших ионитах: 1) калориметрический – по разности всей массы воды, введенной в безводный ионит, и массы закристаллизовавшейся в нем воды при 273 К; 2) – по результатам анализа изотерм сорбции пара воды ионитом. Приведено найденное указанными методами равновесное содержание гидратационной и “свободной” воды в ряде катионитов в зависимости от температуры. Предложено обоснование двухфазности равновесно набухших в воде органических ионитов.

Применяемые в народном хозяйстве и научных исследованиях ионнообменные процессы с участием ионитов обычно протекают в водной среде. Поэтому взаимодействие ионитов с водой изучалось во многих работах [1–7]. Практически все авторы считают, что, поскольку органические иониты как аморфные полимеры пористы, они в набухшем состоянии содержат не только гидратационную воду, но и “свободную” (нерастворившуюся). Однако до последнего времени не было методов раздельного определения количеств той и другой воды в ионитах, и во всех соответствующих исследованиях приводится только суммарное содержание воды в них. Более того, даже термодинамические характеристики процессов гидратации ионитов в ряде указанных работ рассчитаны с учетом суммарного содержания воды в изучавшихся объектах, тогда как “свободная” вода в гидратации их не участвовала, а количества гидратационной и “свободной” воды в равновесно набухших ионитах, как будет показано ниже, – величины одного и того же порядка. В частности, в работах [1, 2] и др. в упомянутых расчетах для вычисления термодинамической активности безводного ионита в системах ионит–вода по активности воды применялось уравнение Гиббса–Дюгема, приложимое только в однофазным системам (растворам). Так что с проблемой раздельного определения гидратационной и “свободной” воды в ионитах непосредственно связана проблема их фазового состава.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ИОНИТАХ

Нами применены два метода раздельного определения гидратационной и “свободной” воды в ионитах. Первый из них аналогичен давно предложенному одним из нас с сотр. калориметричес-

кому методу определения растворимости кристаллизующихся пластификаторов в нерастворимых в них полимерах [8]. Соответствующий метод определения воды в ионитах состоит в следующем. Тщательно высушенный (в вакууме при 350 К) образец ионита точной массы выдерживается в водяном паре до достижения давления над ним (p), равного давлению пара индивидуальной воды (p_0) при температуре опыта (273 К). Таким образом подготовленный образец ионита содержит равновесные для него при заданной температуре опыта количества гидратационной и “свободной” воды. Он помещается в калориметрическую ампулу (калориметра переменной температуры с адиабатической оболочкой), и производятся измерения его теплоемкости в интервале 265–280 К [9, 10]. При предварительном охлаждении калориметра до 265 К вся “свободная” вода в ионите закристаллизовывается. В последующем процессе ввода теплоты в калориметр при ~273 К проявляется скачок теплоемкости (C_p) и разрыв графика $C_p = f(T)$, соответствующие плавлению закристаллизовавшейся “свободной” воды.

По отношению найденной энтальпии плавления массы “свободной” воды в образце ионита к удельной энтальпии плавления воды (332.4 Дж/г при 101.3 кПа) определяют количество “свободной” воды в образце, а разность всего количества воды, введенной в сухой образец ионита, и найденного количества “свободной” воды в нем представляет собой количество гидратационной воды (гидратационная вода в ионите не кристаллизуется и, следовательно, к плавлению отношения не имеет). При этом определенные таким образом содержание как гидратационной, так и “свободной” воды в ионите относится к 273 К и является равновесным, так как отвечает условию $p = p_0$.

МЕТОД РАЗДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРАТАЦИОННОЙ И “СВОБОДНОЙ” ВОДЫ В ИОНИТАХ ПО ИЗОТЕРМЕ СОРБЦИИ ИМИ ВОДЫ

Второй примененный нами метод раздельного определения гидратационной и “свободной” воды в ионитах основан на детальном анализе экспериментальных изотерм сорбции ими воды, т.е. концентрационной зависимости давления пара воды над ионитами. Именно построение соответствующих изотерм использовалось для изучения гидратации ионитов в работах [1–6], в которых, как уже отмечено выше, за массу гидратационной воды сознательно принималась суммарная масса гидратационной и “свободной” воды в ионите вследствие отсутствия метода их раздельного определения.

Наш вариант метода изотерм сорбции воды ионитами отличается способом обработки соответствующих экспериментальных данных. Указанные изотермы мы строили по 10–15 экспериментальным точкам, каждая из которых представляла результат самостоятельного эксперимента — измерения равновесного давления пара воды над образцом ионита с определенным содержанием воды при заданной температуре. Детальный анализ полученных изотерм сорбции позволил обнаружить следующую закономерность. Оказалось, что на каждой изотерме можно выделить два характерных участка:

1) практически прямолинейной зависимости активности сорбированной воды (a) от ее концентрации (n): $a = p/p_0 = f(n)$, где p — давление пара над ионитом, p_0 — давление пара индивидуальной воды при температуре опыта, в области p/p_0 от 0.1–0.2 до 0.7–0.8;

2) выпуклой по отношению к абсциссе кривой, резко поднимающейся в области p/p_0 от 0.7–0.8 до 1.

Прямолинейную часть изотермы мы отнесли к сорбции ионитом гидратационной воды, а выпуклую — к сорбции “свободной” воды. Это соответствует тому, что изотермы сорбции воды ионитами, полученные для температуры 270 К, при которой “свободная” вода вымерзает, практически линейны (рис. 1, 2). Так что, продление линейной части изотермы до пересечения с правой ординатой приводит к равновесному количеству гидратационной воды в ионите, а пересечение всей экстраполированной изотермы с той же ординатой указывает суммарное количество воды, сорбированное ионитом. Так что, равновесное количество “свободной” воды в ионите определяется разностью суммарного количества воды и количества гидратационной воды в нем.

Таким образом, описанный выше вариант метода изотермы сорбции воды ионитами позволяет раздельно определять равновесные количества гидратационной и “свободной” воды в них. Яс-

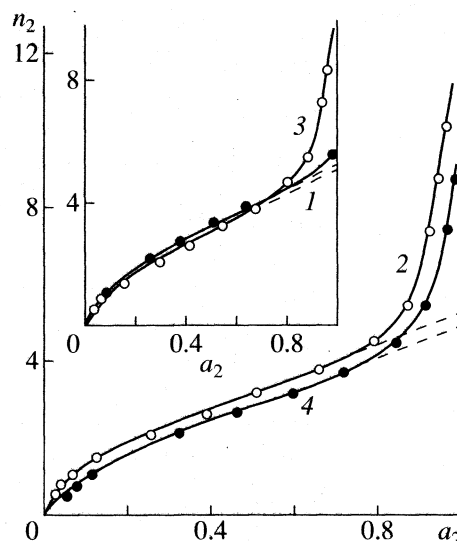


Рис. 1. Зависимости от $a_2 = p/p_0$ влагосодержания (n_2 , кг-моль H_2O /усл. кг-экв. ионита) натриевой формы катионита КУ-2 при различных температурах: 1 — 270, 2 — 298, 3 — 313, 4 — 333 К.

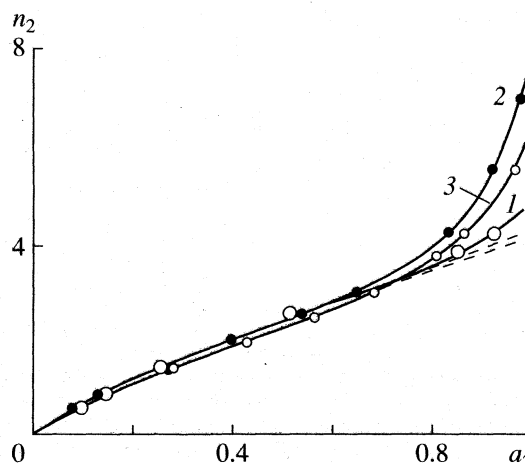


Рис. 2. Зависимости от a_2 влагосодержания цинк-аммиачной формы катионита КУ-1; 1–3 — см. рис. 1.

но, что он относится только к равновесно набухшим ионитам как в отношении гидратационной воды, так и в отношении “свободной” воды. Вместе с тем, следует отметить, что непосредственное разделение изотермы сорбции воды ионитом в координатах активность–концентрация на части, относящиеся к гидратационной и “свободной” воде, часто невозможно. В таких случаях необходимо искать способ линеаризации графика. Отметим, что в другом случае при изучении гидратации целлюлозы авторы [11] с целью выделения из изотермы сорбции части, обусловленной собственно гидратацией, тоже применили метод линеаризации изотермы, построив ее в коор-

Таблица 1. Температурная зависимость равновесного содержания гидратационной воды в ряде катионитов (кг-моль H_2O усл. кг-экв. катионита)

Солевая форма ионита	Метод I	Метод II				
	273 К	270 К	298 К	313 К	333 К	
Катионит КУ-2						
Натриевая	4.80	5.0	5.1	4.8	4.6	
Цинковая	3.75	3.8	3.9	3.8	3.7	
Катионит КБ-4П-2						
Водородная	3.00		2.8	2.7	2.6	
Натриевая	6.80	7.1	7.2	7.0	6.8	
Цинковая	3.80	3.6	3.6	3.4	3.4	
Катионит СГ-1						
Водородная	3.07		3.1	3.0	3.0	
Натриевая	7.00		7.2	7.1	6.7	
Цинковая	3.95		4.1	4.1	4.0	
Цинк-аммиачная	5.25		5.1	5.0		
Катионит КУ-1						
Водородная	2.85		3.1	3.0	2.8	
Натриевая		5.3	5.3	5.2	5.0	
Цинковая	3.00	3.1	3.3	3.2	3.2	
Цинк-аммиачная	4.20	4.3	4.5	4.4		
Катионит КС-1						
Водородная	2.90	2.8	2.7	2.7	2.6	
Цинковая	3.25	3.3	3.4	3.3	3.2	
Цинк-аммиачная	4.35	4.4	4.6	4.5		

Примечание. Химический состав катионитов приведен в табл. 3. Метод I – калориметрический в ионите, II – по концентрационной зависимости активной воды (по концентрации, при которой $a = p/p_0 = 1$). Условный кг-экв. водородной формы катионита равен его массе, содержащей 1 кг водорода; условный кг-экв катионита – масса данный солевой формы (при 100%-ном замещении ионогенного водорода), содержащей 1 кг-экв. соответствующего металла. Цинк-аммиачная форма содержит комплексный катион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$.

Таблица 2. Зависимость равновесного содержания (n , кг-моль H_2O /усл. кг-экв. ионита) гидратационной и “свободной” воды в Н-форме катионита СГ-1 (полиметакриловой кислоте, сшитой диметакрилатом триэтиленгликоля) от температуры и содержания сшивающего агента (c , мас. %)

c	298 К	313 К	323 К	333 К	298 К	313 К	323 К	333 К
	свободная вода				гидратационная вода			
1	6.0	5.8	5.4	5.0	3.0	3.0	3.0	2.9
3	3.9	3.6	3.1	2.6	3.1	3.1	3.0	3.0
7	3.3	3.1	2.5	1.6	3.1	3.0	3.0	3.0
10	2.7	2.4	1.9	1.3	3.2	3.2	3.1	3.1
15	2.3	2.0	1.7	1.2	3.1	3.1	3.0	3.0

динах $\lg n_2 - p/p_0$ в [11]; $\lg a - p/p_0$. Авторы [11] считают, что “если экстраполировать прямолинейную часть изотермы до $p/p_0 = 1$, то можно получить значение истинной сорбции воды целлюлозой, т.е. исключить капиллярную конденсацию”.

В экспериментах по изучению изотерм сорбции мы измеряли давление пара тензметрическим вариантом статического метода в области 270–333 К с точностью 5 Па [12]. Все изучавшиеся образцы катионитов тщательно очищали по методикам, описанным в [13–15].

Результаты исследования изотерм сорбции воды рядом катионитов представлены на рис. 1 и 2 и в табл. 1 и 2. (На рисунках p – давление пара воды над образцом катионита, p_0 – давление пара индивидуальной воды при температуре опыта.) Состав катионитов приведен в табл. 3. В табл. 1 дано также сравнение результатов определения содержания гидратационной воды в ряде катионитов двумя описанными выше методами. Различие соответствующих результатов для одной и той же солевой формы одного и того же катионита, полученных калориметрически при 273 К и по изотерме сорбции пара при 270 К, находится в пределах суммарной погрешности этих методов (5%), что подтверждает принципиальную надежность их.

Как видно из табл. 2, равновесное содержание гидратационной воды в Н-форме катионита СГ-1 в интервале 298–333 К слабо изменяется с ростом температуры, а также слабо зависит от содержания агента, сшивающего полимерные цепи. Совсем другая зависимость равновесного количества “свободной” воды в катионите от температуры и содержания сшивки в нем. Повышение температуры катионита ослабляет адсорбцию им микрокапель “свободной” воды, а увеличение содержания вещества, “сшивающего” полимерные цепи, вызывает уменьшение объема микропор и капилляров в каркасе ионита. Следовательно, оба эти фактора понижают содержание “свободной” воды в ионите (табл. 2).

Из изложенного выше экспериментального материала ясно, что находящиеся в равновесно набухших ионитах гидратационная и “свободная” вода различаются по следующим свойствам.

1. Гидратационная вода распределена в системе ионит–вода молекулярно (растворена) и образует с ионогенными группами ионита ион-дипольные и другие межмолекулярные связи. “Свободная” же вода распределена в такой системе микрокапельно или в виде очень тонких пленок. Она адсорбирована в “свободном” объеме ионита – капиллярах и меж- и внутримолекулярных порах.

2. Гидратация ионогенных групп ионита ослабляет в нем межцепное взаимодействие, вследствие чего понижается температура стеклования ионита

Таблица 3. Состав изучавшихся катионитов

Катионит	Состав матрицы	Иоенные группы
КУ-2	Сульфированный сополимер стирола с 8 мас. % дивинилбензола (ДВБ)	—SO ₃ H
КУ-23	Химический аналог КУ-2 с макропористой структурой	—SO ₃ H
КРС-8п	Сульфированный сополимер стирола с 8 мас. % ДВБ	—SO ₃ H
КБ-4П-2	Полиметакриловая кислота, сшитая 2.5 мас. % ДВБ	—COOH
СГ-1	Полиметакриловая кислота, сшитая 7 мас. % диметакрилата триэтиленгликоля (ДТГ)	—COOH
Биокарб, А	Полиакриловая кислота, сшитая 6 мас. % диметакрилата этиленгликоля (ДЭГ)	—COOH
Биокарб, М	Полиметакриловая кислота, сшитая 6 мас. % ДЭГ	—COOH
КУ-1	Продукт поликонденсации <i>n</i> -фенолсульфокислоты с формальдегидом	—SO ₃ H —OH
КС-1	Продукт поликонденсации лигносульфоновых кислот бисульфитных щелоков	—SO ₃ H —COOH —OH

(T_g). “Свободная” вода на значение T_g ионита не влияет.

3. Гидратационная вода в ионите не кристаллизуется, “свободная” же вода в нем закристаллизовывается при $T < 273$ К.

4. Равновесное содержание гидратационной воды в ионите слабо понижается с ростом температуры, равновесное же содержание “свободной” воды в ионитах сильно понижается с ростом температуры.

5. Равновесное содержание гидратационной воды в ионитах слабо понижается с ростом содержания в них “сшивающего агента”, тогда как содержание “свободной” воды в ионитах сильно уменьшается.

Следует также отметить, что, как видно из приведенных выше изотерм сорбции водяного пара катионитами (рис. 1, 2), из метода получения их и трактовки результатов, в равновесно набухшем ионите при $p/p_0 = 1$ активность гидратационной и “свободной” воды при одной и той же температуре одинакова. Вместе с тем, ясно, что при указанном условии химические потенциалы гидратационной и “свободной” воды в ионите одинаковы.

Исходя из описанных выше экспериментальных данных о свойствах равновесно набухших в воде органических ионитов и сравнительного анализа свойств и роли гидратационной и “свободной” воды в них, мы предполагаем, что такие иониты являются двухфазными системами, состоящими из фазы гидратированного ионита и фазы “свободной” воды (микрокапель и (или) очень тонких пленок ее), адсорбированной в микропорах и капиллярах ионита. Следует отметить, что в этом случае равновесно набухший в воде ионит представляет собой указанный А.И. Русановым [16] тип двухфазных систем, в которых одна из фаз является адсорбентом другой. Вместе с тем, ясно, что для окончательного решения вопроса о фазовом составе равновесно набухших в

воде органических ионитов необходимы данные об основных термодинамических свойствах каждой из предполагаемых фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gregor H.P., Sundheim B.R., Held K.M., Waxman M.H. // J. Colloid. Sci. 1952. № 1. P. 511.
- Gregor H.O., Sundheim B.R., Waxman M.H. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. № 9. P. 974.
- Japanse S., Dolar D. // J. Phys. Chem. (BRD). 1959. B. 21. № 5–6. S. 376.
- Covindan R.A. // Indian J. Technol. 1964. V. 2. № 11. P. 361.
- Некряч Е.Ф., Куриленко О.Д., Думанский А.В. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. № 3. С. 161.
- Новицкая Л.В., Солдатов В.С., Сосинович З.И. // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. № 3. С. 583.
- Манк В.В., Лещенко В.П., Куриленко О.Д., Зубенко Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 2. С. 377.
- Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Tsvetkova L.Ya. et al. // Acta Polym. 1983. V. 34. № 8. P. 482.
- Скуратов М.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ. Ч. I. 1964; Ч. 2. 1966.
- Колесов В.П. Основы термохимии. М.: Изд-во МГУ, 1996.
- Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. С. 96–102.
- Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
- Крылов Е.А. Термодинамика гидратации органических катионообменных полимеров и получение на их основе биологически активных композиций: Дис. ... докт. хим. наук. Нижний Новгород: НГТУ, 1997.
- Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.А. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 208.
- Рабинович И.Б., Крылов Е.А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2600.
- Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. С. 9–10.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БИНАРНЫХ СИСТЕМ ЭТАНОЛ–*n*-АЛКИЛПРОПАНОАТЫ

© 1999 г. Ю. К. Сунцов, Б. Я. Коняев

Воронежский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 25.02.97 г.

Эбулиометрическим методом при различных давлениях измерены температуры кипения растворов пяти бинарных систем. По изотермам давления пара рассчитан состав равновесных паровых фаз и избыточные термодинамические функции смешения растворов. Установлена линейная зависимость объемных и рефрактометрических свойств растворов от составов систем. Парожидкостное равновесие описано уравнением Вильсона.

Изучение связи межмолекулярных взаимодействий (ММВ) с термодинамическими свойствами растворов требует систематических данных о свойствах бинарных систем, включающих члены гомологического ряда. Существующие методы расчета свойств многокомпонентных систем также базируются на свойствах их бинарных составляющих [1]. В данной работе исследованы парожидкостные равновесия, объемные и рефрактометрические свойства растворов, образованных из этанола (1), метилпропаноата (2), этилпропаноата (3) *n*-пропилпропаноата (4), *n*-бутилпропаноата (5), *n*-пентилпропаноата (6). Растворы готовились из реактивов квалификации “х. ч.”, обезвоженных [2, 3] и ректифицированных (без доступа воздуха) на колонне “УЧВ”. Характеристики веществ удовлетворительно совпадали с данными [4]. Температуры кипения растворов (*T*) определены эбулиометрическим методом при пониженных давлениях (*p*) и представлены изотермами давления $p = f(x)$, свидетельствующими о зеотропности систем. При пониженных давлениях пар в исследованных системах растворов подчиняется законам идеальных газов с точностью, сравнимой с точностью эксперимента [1–3]. Составы равновесных паровых фаз рассчитывали численным интегрированием на ЭВМ уравнения Дюгема–Маргулеса, которое при $T = \text{const}$ приобретает вид [1]

$$dy = y(1-y)dp/(y-x)p, \quad (1)$$

где *x*, *y* – мольные доли соединения (6) в жидкости и паре соответственно. Результаты расчетов показывают, что паровая фаза систем характеризуется относительно меньшим содержанием компонента (6), концентрация которого возрастает с увеличением температуры растворов. По известным соотношениям рассчитаны коэффициенты активности (γ_i), избыточные химические потенциалы компонентов ($\Delta\mu_i$) и изобарные потенциалы растворов (ΔG) [1]. Растворы системы 1–6 облада-

ют значительными положительными отклонениями от закона Рауля ($\gamma_i > 1$, $\Delta\mu_i > 0$). В системах 2–6, 3–6, 4–6, 5–6 степень отклонения от закона Рауля изменяется от небольших положительных (система 2–6) до значительных отрицательных величин ($\gamma_i < 1$, $\Delta\mu_i < 0$ – система 5–6). Соответственно изменяются величины ΔG_x растворов: $\Delta G > 0$ для растворов 1–6.2–6; $\Delta G \sim 0$ – в растворах 3–6.4–6; $\Delta G < 0$ – для растворов 5–6 (рис. 1).

Изменение температуры (давления) слабо влияет на величины $\Delta\mu_i$ компонентов и ΔG_x растворов. Известно, что теплота смешения непосредственно связана с межмолекулярным взаимодействием компонентов в растворах [5]. На основе данных $p = f(T)$ по методике Дугласа–Авакян [6] с

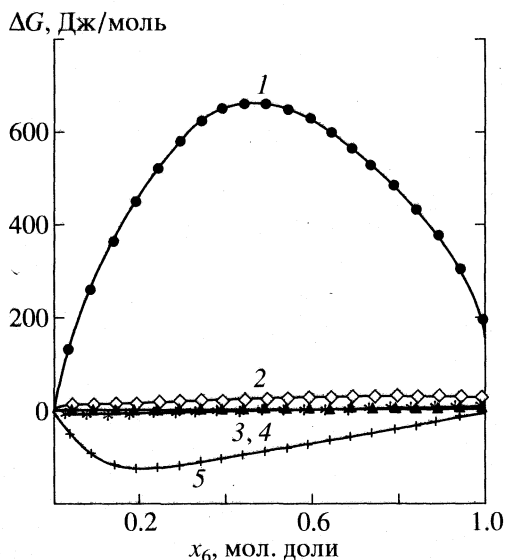


Рис. 1. Зависимости избыточной энергии Гиббса (ΔG) от состава растворов для систем 1–6, 2–6, 3–6, 4–6 при $T = 353$ К – соответственно кривые 1, 2, 3, 4; кривая 5 – система 5–6 при $T = 393$ К.

использованием ЭВМ рассчитаны энтальпии смешения (ΔH_s) растворов (рис. 2). Наиболее сильные ММВ ($\Delta H < 0$) наблюдаются для растворов системы 1–6 в области малого содержания этанола, образующего водородные связи [7]. Рассчитанные по известному соотношению значения ($T\Delta S$) достигают минимума при тех же концентрациях, что указывает на возрастание упорядоченности в растворах (рис. 3). Для системы 2–6 концентрационные зависимости ΔH и $T\Delta S$ имеют S-образный характер, связанный с различием размеров молекул компонентов растворов. Симбатный характер концентрационных зависимостей ΔH и $T\Delta S$ наблюдается и для систем 3–6, 4–6, 5–6; при этом значения $\Delta H < 0$ и $T\Delta S < 0$ во всем интервале концентраций. Увеличение длины молекулы (дипольного момента) компонента в ряду растворов 2–6, 3–6, 4–6, 5–6 [8] усиливает ММВ и уменьшает плотность упаковки молекул (рис. 2, 3). Преобладание энтальпийной составляющей над энтропийной увеличивает степень отрицательного отклонения ΔG систем (рис. 1).

Симбатный ход кривых $\Delta H = f(x)$ и $T\Delta S = f(x)$ должен коррелировать с объемными и рефрактометрическими свойствами систем. Рассчитанные по опытным данным [2, 3] молярные объемы растворов (V_x) линейно зависят от состава и температуры систем и описываются уравнениями

$$V'_x = 32.445 + 8.7500 \times 10^{-2}T + (76.837 + 0.10280T)x_6 \quad \text{для (1–6),} \quad (2)$$

$$V'_x = 55.330 + 0.13937T + (53.952 + 5.0925 \times 10^{-2}T)x_6 \quad \text{для (2–6),} \quad (3)$$

$$V'_x = 63.385 + 0.16125T + (41.897 + 2.905 \times 10^{-2}T)x_6 \quad \text{для (3–6),} \quad (4)$$

$$V'_x = 81.606 + 0.1710T + (27.675 + 0.0193T)x_6 \quad \text{для (4–6),} \quad (5)$$

$$V'_x = 92.288 + 0.1900T + (16.994 + 3 \times 10^{-4}T)x_6 \quad \text{для (5–6),} \quad (6)$$

где x_6 – мол. доли *n*-пентилпропаноата. Уравнения (2)–(6) позволяют рассчитывать объемные свойства систем с точностью 0.02 см³/моль.

Молярную рефракцию растворов (R_m) рассчитывали на основе данных [2, 3] по формуле Лоренца–Лорентца [9]

$$R_m = [(n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 1)][(x_i M_i + x_6 M_6)/d_x], \quad (7)$$

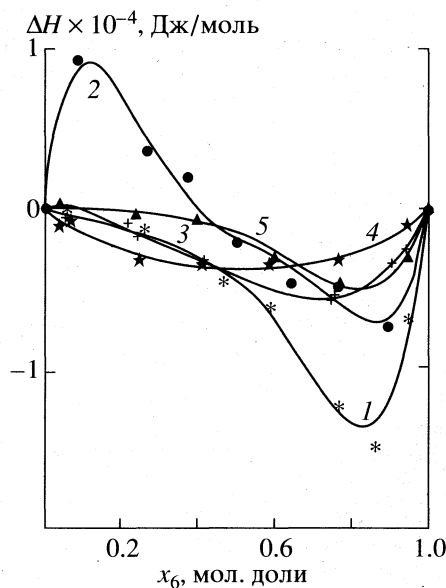


Рис. 2. Зависимости избыточной энтальпии (ΔH) от состава растворов для систем 1–6, 2–6, 3–6, 4–6 при $T = 353$ К – соответственно кривые 1, 2, 3, 4; кривая 5 – система 5–6 при $T = 393$ К.

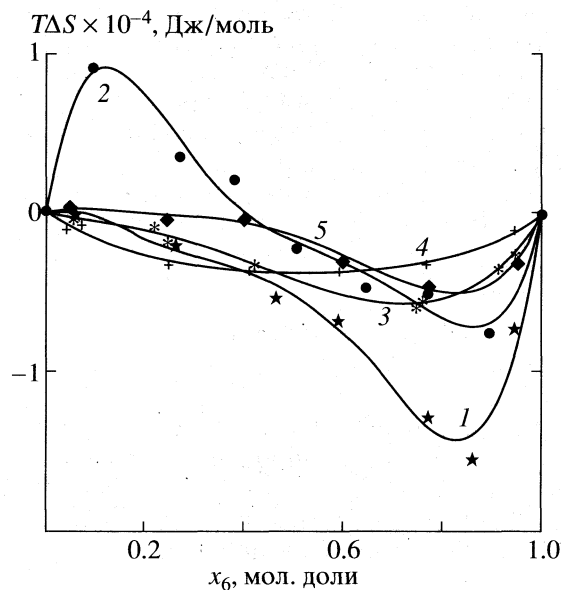


Рис. 3. Зависимости избыточной энтропии ($T\Delta S$) от состава растворов для систем 1–6, 2–6, 3–6, 4–6 при $T = 353$ К – соответственно кривые 1, 2, 3, 4; кривая 5 – система 5–6 при $T = 393$ К.

где n_D , d_x – показатель преломления и плотность раствора состава x_6 мол. доли при T , К. Оказалось, что величина R_m аддитивно связана с составом растворов и практически не зависит от температуры. Для системы этанол–*n*-пентилпропаноат R_m описывается уравнением

$$R_m = 12.946 + 27.810x_6. \quad (8)$$

Значения коэффициентов (λ_{6i} , λ_{i6}) в уравнении Вильсона (уравнение (10)) и сумма квадратов отклонений

Система	λ_{6i}	λ_{i6}	$\left(\gamma_6^{\text{расч}} - \gamma_6^{\text{эксп}}\right)^2$
1-6	0.31898	0.91784	2.1327×10^{-2}
2-6	1.61255	0.51084	1.4198×10^{-2}
3-6	0.99202	1.00462	4.5204×10^{-3}
4-6	0.99986	1.00000	1.4991×10^{-6}
5-6	1.50301	0.61540	2.1183×10^{-3}

Учитывая, что в гомологическом ряду 2, 3, 4, 5 ... величина R_m линейно зависит и от молекулярной массы компонента из уравнения (8) для систем 2-6, 3-6, 4-6, 5-6 получили следующее выражение:

$$R_m = (0.33052M_i - 6.9427)(1 - x_6) + 40.756x_6, \quad (9)$$

где M_i – молекулярная масса первого компонента. Уравнения (8), (9) позволяют рассчитывать значение R_m растворов с точностью $0.02 \text{ см}^3/\text{моль}$. Так как величина R_m по Лоренц–Лорентцу является средней мерой поляризуемости молекул, то можно утверждать, что поляризуемость молекул компонентов в растворах не изменяется. Отметим, что аддитивность величины V_x , R_m при симбатности хода кривых $\Delta H = f(x)$ и $T\Delta S = f(x)$ наблюдалась и для других систем (см., например, [10, 11]). Вид кривых сохраняется во всем изученном интервале температур. Для описания парожидкостного равновесия систем было использовано уравнение Вильсона [12]

$$\ln \gamma_6 = -\ln(x_6 + x_i \lambda_{6i}) + x_i [\lambda_{6i}/(x_6 + x_i \lambda_{6i}) - \lambda_{i6}/(x_i + x_6 \lambda_{i6})], \quad (10)$$

где λ_{6i} , λ_{i6} – энергетические константы ММВ; x_6 , x_i – мол. доли *n*-пентилпропаноата и первого компонентов. Значения констант находились методом нелинейной регрессии с использованием ЭВМ [13] и приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морачевский А.Г. и др. Термодинамика равновесия жидкость–пар. Л.: Химия, 1989. 344 с.
2. Сунцов Ю.К. и др. Отчет о научных исследованиях: Физико-химическое и термодинамическое исследование растворов, образованных спиртами и сложными эфирами пропионовой кислоты. Воронеж, 1991. 72 с. Деп. в ВИНТИ. 09.02.91, № 0048313.
3. Сунцов Ю.К. и др. Отчет о научных исследованиях: Физико-химическое и термодинамическое исследование растворов, образованных спиртами и сложными эфирами пропионовой кислоты. Воронеж, 1988. 82 с. Деп. в ВИНТИ 09.02.89, № 0014565.
4. Справочник химика: 2-изд., перераб. и доп. Т. 2. М.: Л.: Химия, 1964.
5. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 184 с.
7. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. С. 263.
8. Осипов О.А. и др. Справочник по дипольным моментам. 3-е изд. пер. и доп. М.: Высш. шк., 1971. 416 с.
9. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: ГН ТИХЛ, 1960. С. 59.
10. Сунцов Ю.К., Коняев Б.Я. Парожидкостное равновесие и физико-химические свойства этанол–метилпропионат. Воронеж, 1990. 18 с. – Деп. в ВИНТИ 04.07.90, № 493–ХП–90.
11. Сунцов Ю.К., Коняев Б.Я. Парожидкостное равновесие и физико-химические свойства системы метилпропионат–*n*-амилпропионат. Воронеж, 1989. 11 с. – Деп. в ВИНТИ 04.05.89, № 415–ХП–89.
12. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1973. 479 с.
13. Эберт К., Эдерер Х. Компьютеры. Применение в химии. М.: Мир, 1988. 284 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 532.73

ВЛИЯНИЕ НЕПОЛЯРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОЛОЖЕНИЕ
ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ПОЛОСЫ
МОЛЕКУЛ H_2 И D_2

© 1999 г. Н. Г. Бахшиев

Государственный оптический институт, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 30.03.98 г.

Предложенная автором ранее последовательная полуэмпирическая теория, описывающая влияние процессов неспецифической сольватации на положение колебательных полос двухатомных молекул, использована для интерпретации заимствованных из литературы экспериментальных данных, относящихся к растворам H_2 и D_2 в жидких Ar, Kr и Xe, а также в CCl_4 и CS_2 . Показано, что найденные расчетным путем значения абсолютного спектрального сдвига фундаментальной колебательной полосы молекул H_2 и D_2 во всех случаях находятся в хорошем количественном согласии с опытом.

В работах [1, 2], посвященных дальнейшему развитию континуального подхода (приближения) в спектроскопии межмолекулярных взаимодействий [3–5], была предложена последовательная полуэмпирическая теория влияния индивидуальных (однокомпонентных) неполярных растворителей на положение колебательных полос двухатомных молекул. Указанная теория, основанная на концепции реактивного поля Онсагера, впервые позволяет вычислять все основные составляющие спектрального сдвига, обусловленные проявлением межмолекулярных сил отталкивания, а также сил притяжения индукционной, дисперсионной и резонансной (индуктивно-резонансной) природы. Полученные в [1, 2] результаты, относящиеся к ИК-спектрам поглощения растворов HCl и DCl в жидких N_2 , Ar, Kr и Xe, а также в CCl_4 , показывают, что найденные расчетным путем значения абсолютных спектральных сдвигов фундаментальной колебательной полосы этих молекул находятся в хорошем количественном согласии с экспериментально измеренными.

Представляет интерес применение развиваемого в [1, 2] подхода для анализа опытных данных по сольватохромии колебательных полос других двухатомных молекул, среди которых особое место занимают простейшие неполярные молекулы H_2 и D_2 . Согласно [1, 2], общее выражение полуэмпирической теории, описывающей влияние процессов неспецифической сольватации на положение спектральных полос подобных молекул, имеет вид

$$\Delta\nu_{\Sigma} = \Delta\nu_{rep} + \Delta\nu_{disp} + \Delta\nu_{ind-res}, \quad (1)$$

где $\Delta\nu_{\Sigma}$ – значение абсолютного спектрального сдвига, а слагаемые в правой части определяются межмолекулярными силами отталкивания ($\Delta\nu_{rep}$) и силами притяжения дисперсионного ($\Delta\nu_{disp}$) и

индуктивно-резонансного ($\Delta\nu_{ind-res}$) типа. В свою очередь, составляющие $\Delta\nu_{rep}$ и $\Delta\nu_{disp}$ записываются для двухатомных неполярных молекул в следующей форме [1, 2]:

$$h\Delta\nu_{rep} = \left(\frac{I\Gamma}{I+\Gamma} \right) \frac{(\alpha_e - \alpha_g)n^2 - 1}{a_g^3 n^2 + 2}, \quad (2)$$

$$h\Delta\nu_{disp} = \frac{3}{2} \left(\frac{I\Gamma}{I+\Gamma} \right) \frac{(\alpha_g - \alpha_e)n^2 - 1}{a_g^3 n^2 + 2}, \quad (3)$$

где α_g и α_e – значения средней поляризуемости молекулы растворенного вещества в основном (g) и возбужденном (e) состояниях; n – показатель преломления растворителя; a_g – равновесное значение эффективного радиуса взаимодействия (онсагеровский радиус молекулы растворенного вещества) в основном состоянии; I и Γ – первые потенциалы ионизации взаимодействующих молекул.

Что же касается составляющей $\Delta\nu_{ind-res}$, то она может быть оценена двумя способами, относящимися к спектрам ИК-поглощения и комбинационного рассеяния света (подробнее об этом см. в [3, 5, 6]). Принимая во внимание, что индуцированные ИК-спектры неполярных двухатомных молекул в растворах характеризуются весьма низкой интенсивностью (см., например, [7]), легко, используя формулы, приведенные в [1–5], придти к выводу, что для колебательных полос этого типа значение $\Delta\nu_{ind-res}$ практически равно нулю. Несколько сложнее обстоит дело с определением составляющей $\Delta\nu_{ind-res}$ применительно к спектрам комбинационного рассеяния растворов H_2 и D_2 . Однако и в этом случае оценки, проведенные по методикам, подробно описанным в работах [5, 6, 8], показали, что для любых растворителей должно выполняться условие $\Delta\nu_{disp} \gg \Delta\nu_{ind-res}$. Иными

Вычисленные и измеренные значения абсолютного спектрального сдвига ($\Delta\nu_\Sigma$, см^{-1}) колебательных полос молекул H_2 и D_2 , обусловленного влиянием растворителя

Растворитель (T, K)	Молекула H_2		Молекула D_2	
	расчет	опыт	расчет	опыт
Ar(90)	-12 ± 4	-11 ± 2	-9 ± 3	-6 ± 2
Kr(126)	-16 ± 5	-14 ± 2	-12 ± 4	-10 ± 2
Xe(165)	-19 ± 6	-21 ± 2	-15 ± 5	-13 ± 2
$\text{CCl}_4(293)$	-21 ± 7	-23 ± 2	—	—
$\text{CS}_2(293)$	-26 ± 8	-35 ± 2	—	—

словами, погрешность вычисления составляющей $\Delta\nu_{\text{disp}}$, вносящей основной вклад в значение абсолютного спектрального сдвига $\Delta\nu_\Sigma$, достигающая +30%, будет заведомо больше составляющей $\Delta\nu_{\text{ind-res}}$, что позволяет считать ее для изучаемых систем величиной, пренебрежимо малой.

Прежде чем переходить к анализу экспериментального материала, остановимся коротко на вопросе о рациональном выборе основного структурно-энергетического параметра развиваемого нами континуального подхода – равновесного значения эффективного радиуса взаимодействия или онсагеровского радиуса молекулы растворенного вещества (подробнее об этом см. в [3–5, 9]). Напомним, что эта величина отвечает положению минимума потенциальной функции, характеризующей полную энергию взаимодействия исследуемой молекулы с окружающей средой (растворителем). К настоящему времени предложено несколько независимых способов нахождения параметра α_g , которые приводят в целом к согласующимся между собой результатам [9]. Среди указанных способов наибольший интерес представляют методы, базирующиеся на использовании (в той или иной форме) термодинамических данных, причем это направление получило в самые последние годы существенное развитие [9–11]. Так, в работах [10, 11] был предложен и реализован оригинальный подход, позволяющий определять параметр a_g только на основании анализа термодинамических характеристик изучаемой системы, что придает получаемым в рамках этого подхода результатам особую достоверность. В частности, найденное таким путем значение онсагеровского радиуса молекулы H_2 составляет 2.56 Å.

Учитывая вышеизложенное, легко получить из (1)–(3) следующее окончательное выражение, позволяющее находить расчетным путем значение абсолютного спектрального сдвига колебательных полос двухатомных молекул, обусловленного влиянием растворителя:

$$h\Delta\nu_\Sigma \approx \frac{1}{2} \left(\frac{I\Gamma}{I+\Gamma} \right) \frac{(\alpha_g - \alpha_e) n^2 - 1}{a_g^3 n^2 + 2}. \quad (4)$$

Отметим, что, как показано в работах [1, 2], формула (4) может быть записана в форме

$$h\Delta\nu_\Sigma \approx \frac{1}{2} \left(\frac{I\Gamma}{I+\Gamma} \right) \frac{\Delta r_{ge} (\partial\alpha/\partial r)_0 n^2 - 1}{a_g^3 n^2 + 2}, \quad (5)$$

где $(\partial\alpha/\partial r)_0$ – электрооптический параметр молекулы растворенного вещества, определяющий интенсивность соответствующей полосы комбинационного рассеяния, а Δr_{ge} – изменение среднего межъядерного расстояния в двухатомной молекуле при ее переходе из основного колебательного состояния в возбужденное.

Обратимся, наконец, к сопоставлению рассматриваемой полуэмпирической теории с экспериментальными данными. В качестве объектов исследования были выбраны растворы H_2 и D_2 в нескольких криорастворителях (жидкие Ar, Kr и Xe) при низких температурах, а также растворы H_2 в CCl_4 и CS_2 при комнатной температуре. Все физико-химические характеристики молекул и жидкостей (растворителей), необходимые для проведения расчетов, заимствовались из справочной и монографической литературы, а также из научных статей. При этом значения $\Delta\alpha_{ge} = (\alpha_g - \alpha_e)$, относящиеся к основной колебательной полосе, принимались для молекул H_2 и D_2 равными соответственно (-0.05 ± 0.005) и (-0.04 ± 0.005) Å³ [12], а величина куба онсагеровского радиуса, который считался для указанных молекул одинаковым, составляла, в соответствии с вышеизложенным, $a_g^3 = (17 \pm 3)$ Å³ [10, 11]. Значения показателей преломления криорастворителей заимствовались из работы [7].

Результаты выполненных нами по формуле (4) вычислений абсолютного спектрального сдвига фундаментальной колебательной полосы молекул H_2 и D_2 , обусловленного влиянием растворителя, приведены в таблице. Как уже отмечалось выше, погрешность таких вычислений, определяемая разбросом значений используемых в расчете физико-химических величин, достигает $\pm 30\%$. В этой же таблице даны для сравнения экспери-

ментально измеренные значения абсолютного спектрального сдвига исследуемых полос, заимствованные из монографий [3, 5] (см. также цитированную в [3, 5] литературу). Как следует из материалов, приведенных в таблице, результаты расчетов во всех случаях находятся в хорошем количественном согласии с опытом. Это еще раз свидетельствует о способности простой полуэмпирической теории [1, 2] правильно описывать наиболее существенные закономерности такого тонкого спектроскопического явления, как сольватационное смещение колебательных спектров. К числу таких закономерностей относится, в частности, разная чувствительность к влиянию растворителя спектральных полос молекул H_2 и D_2 , которая имеет место также в случае молекул галогенводородов и их дейтероаналогов (см., например, [1, 2]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахшиев Н.Г. // Тез. докл. VII Междунар. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Иваново, 1998. Р. 23.
2. Бахшиев Н.Г. // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 85. № 4. С. 566.
3. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972.
4. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974.
5. Сольватохромия: проблемы и методы / Под ред. Н.Г. Бахшиева. Л.: Изд-во СПбГУ, 1989.
6. Либов В.С. // Оптический журн. 1998. Т. 65. № 2. С. 3.
7. Молекулярная криоспектроскопия / Под ред. М.О. Буланина. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1993.
8. Либов В.С., Сидоренко В.М., Бахшиев Н.Г. // Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. 1978. Вып. 2. С. 5.
9. Бахшиев Н.Г., Либов В.С. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 7. С. 11.
10. Демидов В.Н., Либов В.С. // Докл. РАН. 1996. Т. 346. № 5. С. 630.
11. Демидов В.Н., Либов В.С. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2203.
12. Бахшиев Н.Г. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. № 1. С. 37.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 537.226.33

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ И $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

© 1999 г. Н. А. Захаров*, В. А. Ключев**, Ю. П. Топоров**

Российская академия наук,

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

**Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 27.05.98 г.

Изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и характеристики термостимулированной экзоэлектронной эмиссии пирониобатов кальция и стронция. У $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ обнаружен фазовый переход в несоизмерную фазу при температуре ниже 480°C (у $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ такой переход ниже 240°C обнаружен ранее).

Кислородсодержащие сегнетоэлектрики со слоистой перовскитоподобной структурой состава $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ первоначально были известны как сегнетоэлектрики с высокой (превышающей 1200°C) температурой фазового перехода в параэлектрическое состояние [1]. Однако на основе анализа температурных зависимостей параметров элементарных ячеек был сделан вывод о возможном существовании в пирониобатах $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ промежуточных низкотемпературных фазовых переходов [2]. Позднее фазовый переход ниобата стронция в области 200°C , сопровождающийся аномалиями температурных зависимостей ряда физических характеристик [3], был идентифицирован как переход ниже 215°C в несоизмерную фазу [4]. В то же время фазовые переходы ниобата кальция в области существования сегнетофазы не были детально исследованы.

В данной работе сделана попытка выявить наличие и характер низкотемпературного фазового перехода ниобата кальция на основе сопоставления температурных зависимостей его электрофизических свойств с соответствующими зависимостями ниобата стронция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись как керамические образцы изучаемых пирониобатов, которые были получены двухстадийным обжигом (1250°C , 8 ч) порошкообразных оксидов Nb_2O_5 и соответствующего карбоната, так и монокристаллы, выращенные методом оптической зонной плавки [1].

Электрофизические свойства оценивали методами измерения диэлектрической проницаемости и термостимулированной экзоэлектронной эмиссии. Диэлектрические измерения проводили на частоте 1 кГц с помощью моста переменного

тока Е8-2. При этом электроды наносились вжиганием при температуре 600°C серебряной пасты. Термостимулированную экзоэлектронную эмиссию (ТСЭЭ) измеряли в вакууме 10^{-6} Па в режиме линейно изменяющейся температуры при непрерывной записи сигнала вторичноэлектронного умножителя КЭУ-6 [5]. Параллельно с электрофизическими измерениями проводили измерения кристаллографических параметров как керамики, так и монокристаллов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Рентгеноструктурные исследования кристаллографических параметров ниобатов показали, что параметры элементарных ячеек изучаемых образцов керамики и кристаллов совпадают с ранее измеренными в работе [2].

Результаты исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости по разным кристаллографическим осям кристалла ниобата стронция показаны на рис. 1. Как видно из рис. 1, снижению величины диэлектрической

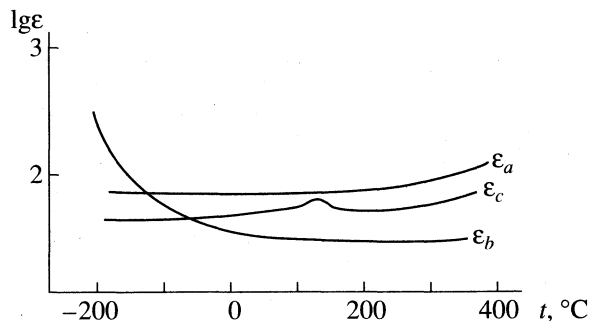


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрических проницаемостей ϵ_a , ϵ_b и ϵ_c кристалла $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

проницаемости в направлении оси b (ϵ_b) от максимального значения при -156°C (температура фазового перехода [6]) соответствуют незначительные изменения величин диэлектрических проницаемостей в направлении осей a и c (ϵ_a и ϵ_c). Для температурной зависимости ϵ_c характерна аномалия при температуре 240°C . Аналогичный максимум диэлектрической проницаемости зафиксирован у керамических образцов $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (см. рис. 2). При этом температура максимума зависимостей диэлектрической проницаемости как керамики, так и кристаллов (240°C) совпадает с температурой перегиба на кривых температурных зависимостей параметров a , b , c элементарной ячейки, обнаруженного ранее [2].

Аномалии температурной зависимости диэлектрической проницаемости в области 240°C соответствует пик ТСЭЭ керамики (кривая 2 на рис. 2), тонкая структура которого характеризуется тремя максимумами при температурах 240, 260 и 275°C . Аналогичный пик ТСЭЭ с отличиями в его тонкой структуре воспроизводится и для кристаллов ниобата стронция (кривая 3 на рис. 2).

В соответствии с характером температурных зависимостей диэлектрических характеристик (рис. 1, 2) и параметров решетки [2], можно констатировать, что при 240°C исследованные образцы ниобата стронция имеют фазовый переход.

Учитывая данные работы [4], этот переход можно идентифицировать как переход в несоразмерную фазу. Отличие установленной температуры фазового перехода от приведенной в [4] можно, по-видимому, связать с чистотой исходных реактивов, так как даже незначительные количества примесей могут изменять температуру фазовых переходов. В частности, незначительные количества примеси тантала снижают температуру фазовых переходов твердых растворов состава $\text{Sr}_2\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_7$ [6]. Следует отметить, что характер изменения интенсивности ТСЭЭ в области перехода в несоразмерную фазу не позволяет, однако, определенно связать температуру отдельных пиков ТСЭЭ с конкретной температурой фазового перехода. Исследования показали, что особенностью температурных зависимостей ТСЭЭ керамики и кристаллов ниобата стронция является пик при 360°C с интенсивностью, сопоставимой с интенсивностью пика при 240°C , и более слабые пики в области 400°C . При этом двум таким высокотемпературным пикам керамики при 395 и 410°C соответствует один пик слабой интенсивности при 400°C кристаллических образцов.

С учетом сопоставимости интенсивности пиков ТСЭЭ в области 240 и 360°C , по аналогии с ранее обнаруженными закономерностями ТСЭЭ триглицинульфата [7], можно сделать вывод о связи пика при 360°C с перестройкой доменной структуры ниобата стронция.

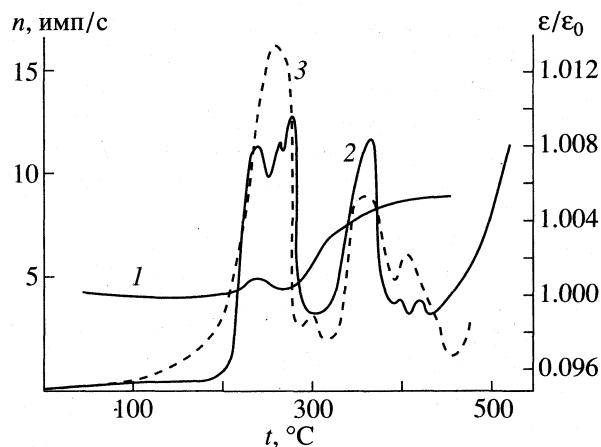


Рис. 2. Температурные зависимости относительной величины диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) керамики $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (1), а также кривые термостимулированной экзoeлектронной эмиссии (n) керамики (2) и кристалла $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (3) (ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре).

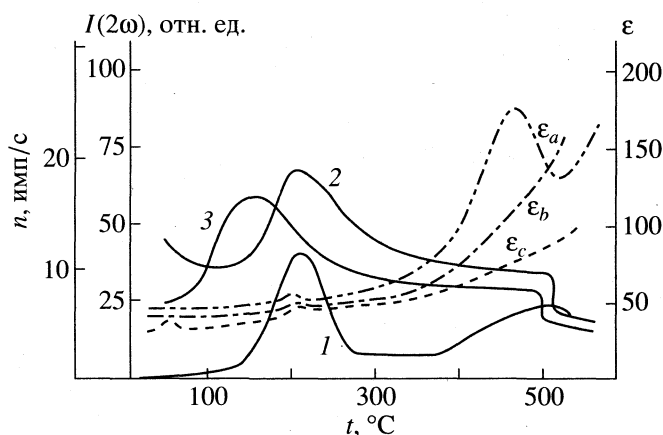


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрических проницаемостей ϵ_a , ϵ_b и ϵ_c , термостимулированной экзoeлектронной эмиссии (1) и генерации второй оптической гармоники при нагревании (2) и охлаждении (3) кристаллов $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Результаты исследований диэлектрической проницаемости и ТСЭЭ кристаллов ниобата кальция приведены на рис. 3. Для температурной зависимости диэлектрической проницаемости характерны аномалии в виде слабых максимумов ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c при температуре 180°C , максимум ϵ_c при 50°C и ярко выраженная аномалия (максимум) ϵ_a при температуре 450°C . При этом в области 200 и 500°C имеют место интенсивные пики ТСЭЭ (кривая 1, рис. 3), соответствующие аномалиям диэлектрических характеристик. Отметим, что ранее [2] методом генерации второй оптической гармоники было не только выявлено сохранение ацентричности кристаллов ниобата кальция до $\sim 500^\circ\text{C}$, но и обна-

ружены аномалии на интенсивности сигнала в области 150–210 и 480°C.

На основании высказанного ранее [2] предположения о том, что температуры фазовых переходов в ниобате стронция приблизительно на 250 К ниже соответствующих температур для ниобата кальция, с учетом полученных позднее результатов изучения ниобата стронция [4] и проведенных экспериментов, представленных на рис. 3, можно сделать вывод о том, что ниже 480°C ниобат кальция переходит в несоразмерную фазу. При этом, аналогично ниобату стронция, в области этого перехода имеют место перегибы на температурных зависимостях параметров a и b элементарной ячейки, характерный пик ТСЭЭ и скачок интенсивности второй оптической гармоники.

Особенностями такого фазового перехода у ниобата кальция является аномалия диэлектрической проницаемости ϵ по оси a (в то время, как у ниобата стронция – по оси c) и отсутствие аномалии при 480°C на температурной зависимости параметра c элементарной ячейки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стефанович С.Ю., Захаров Н.А., Вeneвцев Ю.Н. Сегнетоэлектрики $A_2B_2O_7$ со слоистой перовскитоподобной структурой: Обзорная информация. Сер. Научно-технические прогнозы в области физико-химических исследований. М., 1978. 52 с.
2. Кочетков В.В., Захаров Н.А., Стефанович С.Ю., Вeneвцев Ю.Н. // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 5. С. 1066.
3. Ohi K., Kimura M., Ishida H. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 46. № 4. P. 1387.
4. Yamamoto N. // Acta Cryst. 1982. V. A38. P. 780.
5. Мелехин В.П. Электрические методы регистрации экзoeлектронной эмиссии // Тр. УПИ. № 117. Свердловск: Изд-во УПИ, 1969. С. 90–102.
6. Nanamatsu S., Kimura M., Kawamura T. // J. Phys. Soc. Japan. 1975. V. 38. № 3. P. 817.
7. Сидоркин А.С., Косцов А.М. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2458.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТРИИОДИДА ДИСПРОЗИЯ

© 1999 г. В. Я. Леонидов, М. Ю. Фуркалюк

Российская академия наук, Термоцентр им. В.П. Глушко, Москва

Поступила в редакцию 09.06.98 г.

В калориметре с изотермической оболочкой установки ЛКБ-8700 при 298.15 К определена энтальпия растворения $\text{DyI}_3(\text{к})$ в растворе $\text{HCl} \cdot 12.85\text{H}_2\text{O}$. На основании полученных данных и измеренной ранее энтальпии реакции $\text{Dy}(\text{к})$ с тем же раствором рассчитано новое значение стандартной энтальпии образования кристаллического трииодида диспрозия: $\Delta_f H^\circ(\text{DyI}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -622.0 \pm 1.6 \text{ кДж/моль}$.

Данная работа является частью проводящихся в Термоцентре им. В.П. Глушко РАН термохимических исследований энтальпий образования трийодидов редкоземельных металлов [1–3]. Имеющиеся данные по энтальпии образования $\text{DyI}_3(\text{к})$ [4, 5] не являются вполне надежными. В работе [4] измерялись энтальпии растворения $\text{DyI}_3(\text{к})$ в воде и $\text{Dy}(\text{к})$ в 0.1 М растворе $\text{HCl}(\text{aq})$. Полученные результаты могли быть искажены за счет неучтенных побочных взаимодействий и недостаточной чистоты исходных препаратов Dy и DyI_3 . Позднее в [5] была измерена энтальпия растворения $\text{DyI}_3(\text{к})$ в 0.001 М растворе соляной кислоты. Однако и в этой работе использованный образец трииодида диспрозия содержал ~3% примеси DyOI . По данным [4] и [5] нами вычислены значения $\Delta_f H^\circ(\text{DyI}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К})$, равные соответственно –611 и –617 кДж/моль, причем оценить погрешности полученных величин затруднительно. Таким образом, для уточнения величины стандартной энтальпии образования кристаллического трииодида диспрозия требовалось проведение новых экспериментальных определений.

В настоящей работе была измерена энтальпия растворения $\text{DyI}_3(\text{к})$ в растворе $\text{HCl} \cdot 12.85\text{H}_2\text{O}$, соответствующем 4.0 М соляной кислоте. Особое внимание уделялось приготовлению и анализам исходного образца трииодида диспрозия. Он был синтезирован В.Ф. Горюшкиным (Сибирская государственная горно-металлургическая академия, г. Новокузнецк) путем иодирования диспрозия парами иода в двухсекционном кварцевом реакторе [6]. Методики синтеза и очистки образца были аналогичны использованным при получении трииодида тербия (см. [2]). Полученный препарат DyI_3 был проанализирован на содержание диспрозия методом комплексонометрического титрования с трилоном Б и на содержание иода – гравиметрическим методом (весовая форма AgI). Согласно анализам, в нем найдено (в мас. %): Dy – 29.93 ± 0.07 (теор. 29.92%); I – 70.14 ± 0.06 (теор. 70.08%). Ме-

тодом рентгенографического анализа было установлено, что образец содержал только фазу $\text{DyI}_3(\text{к}, \text{гекс.})$ с параметрами элементарной ячейки $a = 7.49 \text{ Å}$ и $c = 20.83 \text{ Å}$ (структурный тип FeCl_3). Для приготовления раствора HCl использовалась соляная кислота марки “х. ч.”.

Измерения проводили при 298.15 К с использованием стеклянного реакционного сосуда (емкостью 100 см³) калориметра растворения с изотермической оболочкой прецизионной калориметрической установки ЛКБ-8700 [7]. Ее калибровку выполняли электрическим методом. Надежность работы установки проверяли путем измерения энтальпии растворения стандартного вещества ТНАМ (тригидроксиметиламинометан) в 0.1 н. растворе HCl . Полученный результат ($\Delta_f H^\circ = -245.68 \pm \pm 0.15 \text{ Дж/г}$) согласуется с наиболее надежными литературными данными [8] ($\Delta_f H^\circ = -245.75 \pm \pm 0.26 \text{ Дж/г}$). Триидид диспрозия помещали в реакционный сосуд в пирексовых ампулах, которые запаивали с помощью кислородной микрогорелки. В связи с высокой гигроскопичностью DyI_3 все операции с ним проводили в “сухой” камере, заполненной азотом. Взвешивание выполняли на весах “Mettler M5SA” с погрешностью $\pm 2 \times 10^{-6} \text{ г}$.

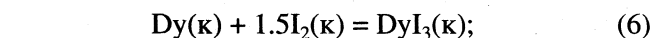
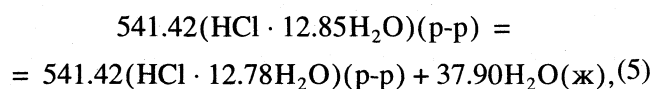
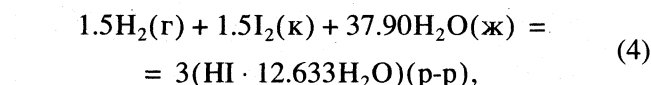
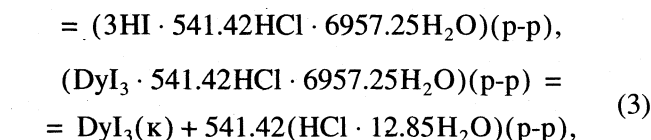
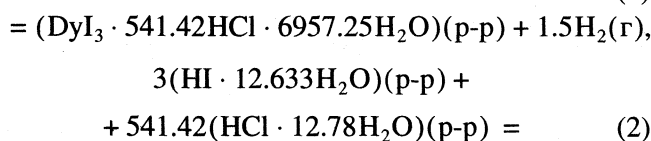
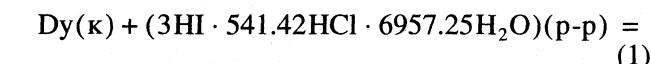
Результаты опытов по измерению энтальпии растворения трииодида диспрозия в 4 М $\text{HCl}(\text{aq})$ представлены в таблице. В ней приведены навески DyI_3 (N), тепловые эффекты опытов ($Q_{\text{эксп}}$) и

Результаты определения энтальпии растворения $\text{DyI}_3(\text{к})$ в 4 М растворе HCl (кДж/моль)

$N \times 10^4$, моль	$Q_{\text{эксп}}$, Дж	$-\Delta_f H^\circ$
6.7406	154.61	229.37
9.8403	225.59	229.25
7.0268	160.83	228.88
8.4632	194.16	229.42
9.9075	226.09	228.20

энтальпии растворения DyI_3 в HCl(aq) ($\Delta_f H^\circ$) при 298.15 К. Погрешность средней величины энтальпии растворения ($\Delta_f H^\circ = -229.0 \pm 0.6$ кДж/моль) выражена в виде произведения квадратичной ошибки среднего на коэффициент Стьюдента для серии из пяти опытов и 95%-го доверительного интервала.

Для вычисления стандартной энтальпии образования триодида диспрозия использовали приведенный ниже термохимический цикл из пяти реакций:



$$\Delta H_6 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 =$$

$$= \Delta_f H^\circ(\text{DyI}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = (-699.43 \pm 1.33) +$$

$$+ (0 \pm 0.5) + (229.0 \pm 0.64) +$$

$$+ (-162.42 \pm 0.22) + (10.8 \pm 0.5) =$$

$$= -622.0 \pm 1.6 \text{ кДж/моль}.$$

Энтальпия реакции (1) была измерена в [9] при участии одного из авторов настоящей работы. В этих опытах использовался препарат диспрозия, имевший степень чистоты 99.99%. Растворителем служил раствор $\text{HCl} \cdot 12.85\text{H}_2\text{O}$, находящийся в стеклянном реакционном сосуде емкостью 250 см³. В отличие от реакции (1) в нем не содержался HI, однако выполненные нами дополнительные эксперименты показали, что присутствие в растворителе столь небольшого количества HI (мольное отношение HI/HCl составляло 3/541.42) не оказывало заметного влияния на результаты. С учетом различия объемов реакционных сосудов в работе [9] и в настоящем исследовании навески DyI_3 были подобраны таким образом, чтобы концентрации ионов Dy^{3+} в растворе, образующемся в реакции (1), и в соответствующем растворе в левой части уравнения реакции (3) оказались одинаковыми. Значение ΔH_2 приня-

то равным нулю в соответствии с данными [10], подтвержденными экспериментально в настоящей работе; его погрешность признано целесообразным несколько увеличить (до ± 0.5 кДж/моль). Реакция (3) является обратной по отношению к исследованной нами, поэтому среднее значение $\Delta_f H^\circ$ из приведенных в таблице соответствует величине $-\Delta H_3$. Величины ΔH_4 и ΔH_5 были рассчитаны с использованием значений $\Delta_f H^\circ(\text{I}^-, \text{p-p}, \infty\text{H}_2\text{O})$ и $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{p-p}, \infty\text{H}_2\text{O})$, принятых в [11], и энтальпий разбавления растворов HI(aq) и HCl(aq) , заимствованных соответственно из работ [12] и [13]. Вычисленное значение ΔH_6 соответствует стандартной энтальпии образования $\text{DyI}_3(\text{к})$. Его погрешность рассчитывалась как корень квадратный из суммы квадратов погрешностей всех величин, входящих в расчеты.

Полученное значение $\Delta_f H^\circ(\text{DyI}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К})$ представляется существенно более надежным, чем значения энтальпии образования триодида диспрозия, рассчитанные по данным [4, 5]. Это обусловлено тем, что оно основано на результатах измерений, выполненных при использовании достаточно чистых образцов Dy и DyI_3 . Кроме того, при его расчете был использован строго обоснованный замкнутый термохимический цикл реакций.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку этой работы (код проекта № 97-02-16847), а также В.Ф. Горюшкину, выполнившему синтез и анализ препарата DyI_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фуркалюк М.Ю., Леонидов В.Я., Горюшкин В.Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1361.
2. Фуркалюк М.Ю., Леонидов В.Я., Горюшкин В.Ф. // Там же. 1993. Т. 67. № 9. С. 1947.
3. Леонидов В.Я., Фуркалюк М.Ю. // Там же. 1996. Т. 70. № 1. С. 187.
4. Bommer H., Hohmann E. // Z. anorgan. allgem. Chem. 1941. В. 248. S. 383.
5. Morss L.R., Spencer T.G. // Ibid. 1992. В. 616. S. 162.
6. Горюшкин В.Ф., Пошевнева А.И. // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. № 9. С. 2077.
7. Медведев В.А., Ефимов М.Е. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1324.
8. Prosen E.J., Kilday M.V. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1973. V. 77A. № 5. P. 581.
9. Cordfunke E.H.P., Booij A.S., Furkaliouk M.Yu. // J. Chem. Thermodyn. 1996. V. 28. № 12. P. 1387.
10. O'Hare P.A.G., Johnson G.K., Tasker I.R. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1987. V. 19. № 1. P. 77.
11. CODATA Key Values for Thermodynamics / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. N.Y.; Washington; L.: Hemisphere Publishing Co., 1989.

12. *Vanderzee C.E., Gier L.J.* // J. Chem. Thermodyn. 1974. V. 6. № 5. P. 441.
13. *Parker V.B.* Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes. Washington: U.S. National Bureau of Standards, 1965.
14. *Codfunke E.H.P., Booij A.S.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 715.

ПРИМЕЧАНИЕ

Когда данная статья готовилась к печати, вышла в свет работа [14], в которой было также проведено экспериментальное определение энтальпии образования $\text{DyI}_3(\text{к})$. Авторы [14] при

использовании высокочистых исходных веществ измерили в калориметре энтальпии растворения $\{\text{DyI}_3(\text{к}) + \text{KCl}(\text{к})\}$ и $\{\text{DyCl}_3(\text{к}) + \text{KI}(\text{к})\}$ в 0.102 М водном растворе HCl. На основании полученных данных было вычислено значение $\Delta_f H^\circ(\text{DyI}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -620.5 \pm 1.8 \text{ кДж/моль}$, хорошо согласующееся с результатами настоящей работы. В связи с этим представляется целесообразным рекомендовать в качестве наиболее надежной величины энтальпии образования триодида диспрозия средневзвешенное значение из результатов настоящей работы и работы [14]: $\Delta_f H^\circ(\text{DyI}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -621.3 \pm 1.2 \text{ кДж/моль}$.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124

**МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФИДОВ МЕДИ
С СОЛЯНОКИСЛЫМИ РАСТВОРАМИ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА
И НИТРИТА НАТРИЯ**

© 1999 г. **Х. К. Оспанов, А. К. Жусупова, С. А. Шарипова, Р. Р. Сыздыков**

Казахский государственный национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы

Поступила в редакцию 03.06.98 г.

Предложена общая схема взаимодействия сульфидов меди (халькозина, борнита) с окислителями (нитритом натрия, хлоридом железа(III)) в солянокислой среде на основе адсорбционного механизма.

Сульфидные руды – важное сырье черной, цветной металлургии и химической промышленности, поскольку в них содержится значительная часть черных, цветных и благородных металлов. Для переработки сульфидных руд наиболее рациональным как в экономическом, так и в экологическом отношении является, в частности, гидрохимический способ с применением реагентов-растворителей. При этом наиболее эффективны смеси окислителей с комплексообразующими лигандами. Такое сочетание позволяет связывать ионы металлов, перешедшие из твердой фазы сульфидов в раствор, в прочные комплексы. Эффективность данного лиганда при растворении минерала тем больше, чем меньше константа нестойкости образующегося комплекса.

Химизм растворения твердого вещества (например, сульфида) в случае использования смеси окислителя с лигандами схематично можно представить как химико-адсорбционный процесс, состоящий из следующих стадий:

- 1) перенос растворенного кислорода и лиганда из объема раствора к поверхности твердого сульфида;
- 2) хемосорбция молекулы кислорода и комплексообразующего лиганда на активных участках поверхности сульфида;
- 3) собственно химическая реакция на границе раздела фаз при разрушении кристаллической решетки.

В результате протекания указанных процессов в жидкой фазе накапливаются комплексные соединения различного состава. При этом лиганд, образующий более прочное комплексное соединение с центральным атомом, входящим в состав твердой фазы, находясь в адсорбированном состоянии на нем, облегчает процесс растворения, так как образующееся в этих условиях на поверхности промежуточное соединение быстро растворяется, тем самым увеличивая скорость процесса. Если лиганды образуют менее прочные комплексы с центральным атомом, то образующееся про-

межуточное соединение на поверхности твердой фазы (например, сульфида) медленнее взаимодействует с лигандами, соответственно скорость процесса мала [1]. Следовательно, знание количественных характеристик комплексов (pK) имеет также важное значение при определении характера взаимодействия растворяемого вещества и растворителя.

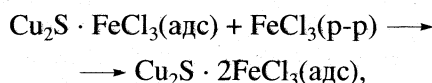
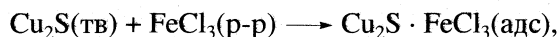
Механизм окислительного растворения сульфидных минералов объясняется в работах [1–4] процессами, происходящими на поверхности минералов. При этом в основном рассматриваются два возможных механизма этих процессов: адсорбционный и электрохимический. Из двух предложенных механизмов наиболее предпочтительным для объяснения процессов, протекающих в условиях окислительного растворения, является адсорбционный. Большое число экспериментальных данных подтверждает наличие адсорбционного процесса при окислении сульфидов в присутствии растворенного кислорода.

Сущность адсорбционного механизма заключается в следующем. Вначале происходит адсорбция молекул растворенного кислорода на активных участках сульфида, затем образование активированного комплекса и его распад с образованием конечных продуктов. Реально взаимодействие сульфидов меди с окислителем, в частности с раствором нитрита натрия и хлорида железа(III), протекает по более сложному механизму – в несколько стадий.

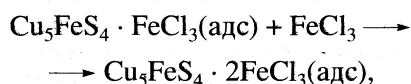
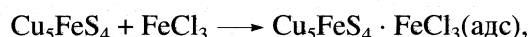
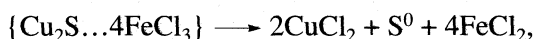
Так, в начале на активных участках сульфида происходит адсорбция окислителя, а не растворенного кислорода, так как адсорбционный процесс осуществляется в кислой среде. В кислой среде растворимость кислорода настолько незначительна, что его концентрацией на поверхности сульфидов фактически можно пренебречь. Если же при растворении сульфида меди в кислой среде использовать такой окислитель, как NaNO_2 или FeCl_3 , то, естественно, процесс окисления твердой фазы будет определяться действием именно этих

окислителей, а не растворенного кислорода. Очевидно, на свободных активных участках поверхности сульфидов меди образуется хемосорбированный поверхностный активированный комплекс сульфид-окислитель, при этом соляная кислота играет роль активатора, а NaNO_2 , FeCl_3 – роль окислителя. В процессе растворения происходит распад этого поверхностного активированного комплекса с образованием конечных продуктов.

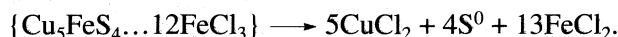
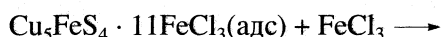
С учетом изложенного окисление Cu_2S (халькозина) и Cu_5FeS_4 (борнита) в растворах FeCl_3 можно схематично представить следующим образом:



.....

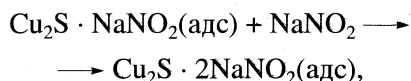


.....

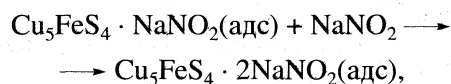
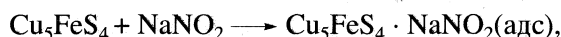
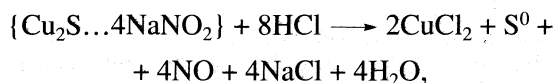


Здесь {...} – активированный комплекс.

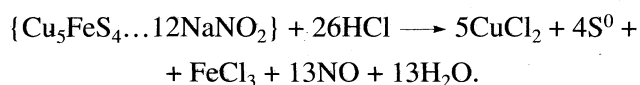
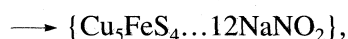
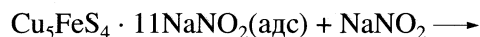
Аналогичную схему взаимодействия сульфида меди (халькозина, борнита) с окислителем нитрита натрия можно представить в виде:



.....



.....



Окисление халькозина нитритом натрия идет по сходному механизму, как и в случае с хлоридом железа. Но оно должно идти более интенсивно, ибо редокс-потенциал системы $\text{NO}_2^-/\text{NO} = 0.98$ В имеет более положительное значение, чем редокс-потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.77$ В. Это подтверждает также расчет констант равновесия по формуле

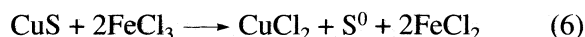
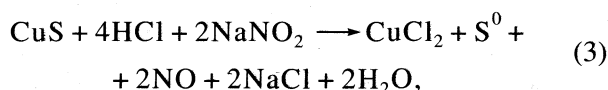
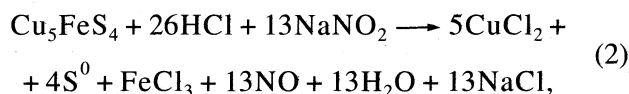
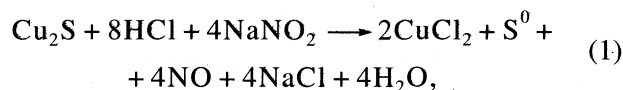
$$\lg K = (E'_0 - E''_0)n/0.059,$$

где E'_0 – стандартный потенциал окислителя; E''_0 – стандартный потенциал халькозина ($E''_0 = 0.510$ В); n – число электронов:

$$\lg K = (0.98 - 0.51) \times 4/0.059 = 31.3, \quad K = 10^{31},$$

$$\lg K = (0.77 - 0.51) \times 4/0.059 = 14, \quad K = 10^{14}.$$

Величина константы равновесия показывает, что реакции



практически необратимы. Такая большая величина K показывает, что равновесие практически целиком сдвинуто вправо. Следовательно, Cu_2S более интенсивно может окисляться нитритом натрия, нежели хлоридом железа(III).

Отличительная особенность окисления халькозина, борнита по сравнению с ковеллином, халькопиритом в указанных окислителях (NaNO_2 , FeCl_3) объясняется окислением не только ионов серы S^{2-} до элементарной серы, но и ионов меди в степени окисления +1 до степени окисления +2.

Необходимо отметить, что устойчивость к окислению зависит от особенностей структуры, природы окислителей, pH среды и должна быть определенным образом связана с физико-химическими характеристиками сульфидов. При этом в зависимости от условий окисления могут преобладать те или иные продукты окисления.

В предложенных выше схемах окисления сульфидов меди окислителями (NaNO_2 и FeCl_3) общая суммарная скорость перехода ионов меди

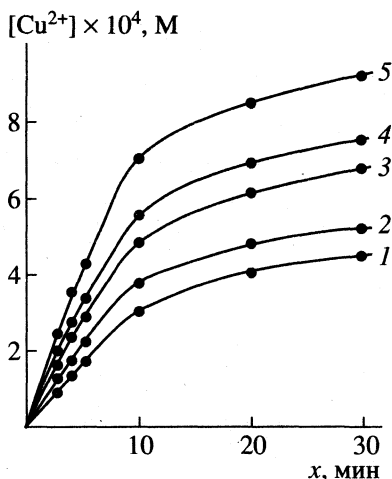


Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия халькозина с FeCl_3 ($c = 0.007 \text{ M}$) в солянокислой среде ($c_{\text{HCl}} = 0.5 \text{ M}$) при различных температурах: 1 – 298, 2 – 308, 3 – 318, 4 – 328, 5 – 338 K.

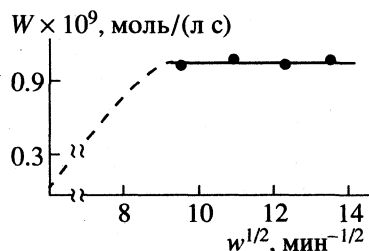


Рис. 2. Зависимость удельной скорости взаимодействия халькозина с FeCl_3 ($c = 0.007 \text{ M}$) в солянокислой среде ($c_{\text{HCl}} = 0.5 \text{ M}$) от интенсивности перемешивания.

из твердой фазы в раствор может определяться скоростями реакций образования поверхностного адсорбированного активированного комплекса сульфид–окислитель и разложения активированного комплекса соляной кислотой.

Предложенная схема взаимодействия сульфидов с окислителями правомерна при условии, если концентрация реагирующих веществ на поверхности постоянна. Подтверждением этому является ход кинетических кривых (рис. 1) взаимодействия сульфидов меди с указанными окислителями. Так, на начальном участке кинетические кривые почти линейны, что указывает на свободную от продуктов поверхность и постоянство концентрации активных участков на ней.

Экспериментально нами доказано, что наиболее медленной стадией является собственно химическая реакция через образование поверхностного адсорбционного активированного комплекса на границе сульфид–окислитель. Действительно, скорость процесса зависит как от концентрации окислителя, так и от концентрации соляной кислоты, но не зависит от интенсивности перемешивания (рис. 2). Как отмечено выше, скорость процесса зависит не только от природы сульфидов, т.е. изменяется не только при переходе от халькозина к халькопириту, но и от “силы окислителей”.

Экспериментальное определение скорости взаимодействия халькозина, борнита, ковеллина, халькопирита в растворах нитрита натрия и хлорида железа(III) при прочих равных условиях показало, что скорость процесса намного больше в случае с нитритом натрия, чем в случае с растворами хлорида железа(III) в солянокислой среде. Это свидетельствует о большей скорости взаимодействия указанных сульфидов с растворами нитрита натрия в солянокислой среде. Так, расчет соотношения скоростей реакции окисления сульфидов меди при прочих равных условиях в растворах нитрита натрия и хлорида железа(III) в солянокислой среде показывает, что оно имеет очень высокие значения $\Phi = W_1/W_2 = 3.96 \times 10^{-8}/1.07 \times 10^{-8} = 4$ (где W_1 – удельная скорость растворения халькозина в растворах нитрита натрия, W_2 – удельная скорость растворения халькозина в растворах хлорида железа(III)), т.е. скорость окисления халькозина в растворе нитрита натрия намного больше, нежели в растворе хлорида железа. Эти данные еще раз подтверждают большую эффективность применения NaNO_2 в солянокислой среде для полного селективного перевода меди из халькозина, борнита в раствор в присутствии других соединений и FeCl_3 для селективного растворения халькозина из медных руд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. М.: Недра, 1993. 175 с.
2. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская М.В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Metallurgia, 1975.
3. Оспанов Х.К., Султанбаева Р.Ш. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1643.
4. Anderson J.E., Halpern J., Samis C.S. // Trans ALME. 1953. V. 197. P. 554.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.63:541.11

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ ПРОСТЫХ К СЛОЖНЫМ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫМ ОКСИДАМ

© 1999 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 09.06.98 г.

Энтальпии образования 13 сложных перовскитоподобных оксидов и их гексагональных аналогов из простых оксидов вычислены приближенным методом с использованием энтальпий изменения координации катионов в кислородном окружении. Сделан вывод, что энтальпийная стабилизация этих оксидов относительно простых оксидов в основном определяется энтальпиями изменения координации катионов щелочно-земельных металлов.

Структуру перовскита ABO_3 можно рассматривать как производную от структуры ReO_3 , в которой атомы В занимают вершины куба, а крупные атомы А находятся в центре куба. В структуре имеются слои AO_3 , плотная упаковка которых приводит к образованию одного октаэдра из шести атомов кислорода на каждую группу AO_3 . В кубической упаковке эти октаэдры связаны вершинами, в гексагональной – гранями, образуя гексагональный аналог перовскита. В работе [1] были синтезированы многочисленные сложные перовскитоподобные оксиды и их гексагональные ана-

логи. Представляет интерес априорная оценка энтальпий образования этих соединений из простых оксидов $\Delta_{\text{ox}}H$, так как экспериментальные термодинамические данные до сих пор отсутствуют.

Приближенный метод расчета $\Delta_{\text{ox}}H$ основан на учете энтальпий изменения координационных чисел (КЧ) катионов при формировании сложных оксидов из простых. Вычисление $\Delta_{\text{ox}}H$ соединений проводилось по приближенному уравнению

$$\Delta_{\text{ox}}H, \text{ кДж/моль } \text{ABO}_3 = -31.3 + 0.84 \sum \delta H,$$

Энтальпии образования сложных оксидов из простых ($\Delta_{\text{ox}}H$, кДж/моль)

Соединение	Полиэдрическое описание	$\Delta_{\text{ox}}H$, кДж/моль	Соединение	Полиэдрическое описание	$\Delta_{\text{ox}}H$, кДж/моль
Перовскитоподобные оксиды			Гексагональные аналоги перовскита		
$\text{Ba}_2\text{ReFeO}_6$	$2(\text{BaO}_6 \rightarrow \text{BaO}_{12})$ $2\text{BaO}_{12}, (\text{Re}, \text{Fe})\text{O}_6$	291	$\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{Ir}_2\text{O}_9$	$3(\text{BaO}_6 \rightarrow \text{BaO}_{12})$ $3\text{BaO}_{12}, 2(\text{Ti}, \text{Ir})\text{O}_6$	437
$\text{Sr}_2\text{ReFeO}_6$	$2(\text{SrO}_6 \rightarrow \text{SrO}_{12})$ $2\text{SrO}_{12}, (\text{Re}, \text{Fe})\text{O}_6$	247	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{ReO}_9$	$3(\text{BaO}_6 \rightarrow \text{BaO}_{12})$ $3\text{BaO}_{12}, 2\text{FeO}_6, \text{ReO}_6$	437
$\text{Sr}_2\text{ReMnO}_6$	$2(\text{SrO}_6 \rightarrow \text{SrO}_{12})$ $2\text{SrO}_{12}, (\text{Re}, \text{Mn})\text{O}_6$	247	$\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{ReO}_9$	$3(\text{BaO}_6 \rightarrow \text{BaO}_{12})$ $3\text{BaO}_{12}, 2\text{CrO}_6, \text{ReO}_6$	437
$\text{Ca}_2\text{ReMnO}_6$	$2(\text{CaO}_6 \rightarrow \text{CaO}_{12})$ $2\text{CaO}_{12}, (\text{Re}, \text{Mn})\text{O}_6$	157	$\text{Ba}_2\text{RhTaO}_6$	$2(\text{BaO}_6 \rightarrow \text{BaO}_{12})$ $2\text{BaO}_{12}, (\text{RhTa})\text{O}_6$	291
Sr_2WCrO_6	$2(\text{SrO}_6 \rightarrow \text{SrO}_{12})$ $2\text{SrO}_{12}, (\text{W}, \text{Cr})\text{O}_6$	247	$\text{Ba}_2\text{ScIrO}_6$	$2(\text{BaO}_6 \rightarrow \text{BaO}_{12})$ $\text{Sc}_{6\text{O}^{2-}} + 2\Box \rightarrow \text{ScO}_6$ $2\text{BaO}_{12}, (\text{Sc}, \text{Ir})\text{O}_6$	116
$\text{Sr}_2\text{MoCrO}_6$	$2(\text{SrO}_6 \rightarrow \text{SrO}_{12})$ $2\text{SrO}_{12}, (\text{Mo}, \text{Cr})\text{O}_6$	247			
$\text{Ca}_2\text{MoCrO}_6$	$2(\text{CaO}_6 \rightarrow \text{CaO}_{12})$ $2\text{CaO}_{12}, (\text{Mo}, \text{Cr})\text{O}_6$	157			
Ca_2WCrO_6	$2(\text{CaO}_6 \rightarrow \text{CaO}_{12})$ $2\text{CaO}_{12}, (\text{W}, \text{Cr})\text{O}_6$	157			

где $\sum \delta H$ – сумма энтальпий изменений КЧ катионов [2]. Величины δH приведены в [3]. Вычисление $\Delta_{\text{ок}} H$ для формульных единиц с шестью и девятью атомами кислорода проводилось умножением результата расчета на 2 и 3 соответственно. Значения δH катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} при изменении КЧ (6 $\rightarrow$ 12) соответственно равны –56, –110 и –136 кДж/моль. Вычисленные энтальпии образования соединений из простых оксидов приведены в таблице. Энтальпийная (термохимическая) стабилизация сложных оксидов относительно простых оксидов определяется в основном экзотермическими эффектами изменения КЧ катионов щелочно-земельных металлов, входящих в ку-

боктаэдрическое окружение атомов кислорода в А-позициях. Значительное уменьшение $\Delta_{\text{ок}} H$ для $\text{Ba}_2\text{ScIrO}_6$ по сравнению с другими соединениями со сходной формулой связано с положительным значением $\delta H(\text{Sc}^{3+}) \approx 59$ кДж/моль при переходе из состояния $6\text{O}^{2-} + 2\Box$ в Sc_2O_3 в октаэдрическую координацию ScO_6 в сложном оксиде ($\Box$ – вакансия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Katz L., Ward R. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 2. P. 205.
2. Резницкий Л.А. // Геохимия. 1985. № 9. С. 1328.
3. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2379.