

Том 73, Номер 6

ISSN 0044-4537
Июнь 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 № 6 1999 Июнь

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 6, 1999

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические характеристики сублимации и испарения тетраиодида германия <i>В. А. Титов, Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова</i>	951
Парциальные термодинамические свойства водорода в гидриде $TiNiH_x$ в области составов $0 \leq x \leq 0.20$ <i>И. С. Сухушина, И. А. Васильева, Н. Л. Жукова, Н. Н. Кузнецова, В. В. Лунин</i>	955
Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции дивинилтеллура <i>В. П. Нистратов, М. С. Шейман, Г. П. Камелова</i>	959
Термическое расширение арсенидов галлия и индия <i>В. М. Глазов, А. С. Пашилкин</i>	963
Масс-спектрометрическое исследование насыщенного пара над трихлоридом тербия и системой $TbCl_3-DyCl_3$ <i>И. В. Хасанишин, Л. С. Кудин, А. М. Погребной</i>	966
Влияние термической аккомодации в системе газ–металл на барические зависимости теплопроводности водорода <i>Н. Х. Зимина</i>	974
Критерии устойчивости гетерогенного комплекса фаз относительно непрерывных изменений параметров состояния системы <i>Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, Б. А. Шахматкин, М. М. Шульц</i>	981
Энтальпии образования газообразных молекул и ионов в бинарных системах из трихлоридов иттербия, лютеция и диспрозия <i>А. М. Погребной, Л. С. Кудин, А. Ю. Кузнецов</i>	987

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Глубина активного слоя ванадиевых сернокислотных катализаторов <i>С. В. Иваненко</i>	996
Влияние высокого давления на скорость гомолиза пероксида кумила <i>В. М. Жулин, Т. В. Липович, В. Л. Антоновский</i>	1003

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Кислотно-основные взаимодействия тетрабромтетраазапорфина и его комплекса с цинком(II) в протонодонорных средах <i>Н. В. Чижова, О. Г. Хелевина, Б. Д. Березин</i>	1009
Влияние координации иона Zn^{2+} на растворимость порфиринов <i>Г. М. Мамардашвили, Н. Ж. Мамардашвили, О. А. Голубчиков, Б. Д. Березин</i>	1014
Количественная оценка роли водно-органического растворителя при образовании монокраун-эфирных комплексов ионов натрия и калия <i>Н. В. Бондарев</i>	1019
Исследование влияния давления на структурные особенности водного раствора хлорида натрия методом интегральных уравнений <i>М. В. Федотова, В. Н. Тростин</i>	1025
Взаимодействие протона с активным красителем в водном растворе <i>Л. М. Раменская, Е. П. Гришина, А. Н. Алексеева</i>	1029
Показатели преломления сосуществующих фаз бинарной жидкой системы перфтордекалин–гептан <i>С. Г. Ильина, Е. Н. Ревина, Р. Н. Таешникова</i>	1033

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Использование метода магнитной восприимчивости для изучения процесса дефектообразования в сложном оксиде LiCoO_2

В. С. Горшков, Д. Г. Келлерман, В. В. Карелина

1041

ЭПР-спектроскопия производных полидифенилдиацетилена

А. И. Кокорин, О. Г. Полуэктов, С. Н. Холуйская, Л. Н. Рудакова, В. М. Мисин

1046

Термогравиметрия молекулярных комплексов синтетических цинк(II)порфиринов с бензолом и пиридином

Н. Ш. Лебедева, Е. В. Антина, А. И. Вьюгин

1051

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция и кинетика окисления формальдегида на порошкообразном Fe_2O_3

Б. А. Лурье, А. В. Михно

1055

Термодинамические функции индивидуальных компонентов и их бинарных смесей в адсорбированной фазе на цеолитах

Е. А. Устинов

1062

Необменное поглощение тирозина и триптофана анионитом АВ-17-2П

О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов

1067

Модель сильного электролита в описании сорбции воды сильнокислотными катионообменниками

Е. М. Кузнецова, О. А. Филиппов

1071

Влияние скорости элюирования на эффективность адсорбции липопротеидов

В. М. Седов, Н. Г. Подосенова, А. С. Кузнецов

1076

Влияние сетчатости на избирательность катионитов и анионитов на стирол-дивинилбензольной матрице

*В. С. Солдатов, Т. В. Безъязычная, В. И. Гоголинский,
В. М. Зеленковский, А. Л. Пушкарчук*

1080

Особенности диффузии поверхностно-активных веществ через пористую мембрану

М. Б. Петельский, А. А. Абрамзон

1085

Влияние структуры цеолита на оптические свойства кластеров CdS , инкапсулированных в цеолитную матрицу

Н. Н. Толкачев, А. Ю. Стахеев, Л. М. Кустов

1089

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Экстракция нафтолов смесями алифатических углеводородов с активными растворителями

П. Т. Суханов, С. П. Калинкина, Я. И. Коренман

1093

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Изменение электропроводности и термо-ЭДС в зависимости от содержания слабосвязанного кислорода в твердых растворах $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$

*В. Л. Кожевников, М. В. Патракеев, Э. Б. Митберг,
А. А. Лахтин, И. А. Леонидов, В. И. Воронин*

1097

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фосфоресценция твердых растворов дикетонов в пористом натриевоборосиликатном стекле

С. А. Багнич

1103

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аномалия диэлектрической проницаемости воды в диапазоне частот 2×10^3 – 10^5 Гц <i>Н. М. Демиденко</i>	1107
Физико-химические свойства низкомолекулярных сульфонов <i>В. С. Колосницын, Л. В. Шеина, Н. В. Каричковская, С. Э. Мочалов</i>	1112

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Оценка термодинамических функций тройных оксидов $\text{LnMeMn}_2\text{O}_5$ (Ln – РЗЭ, Me – щелочной металл) <i>Б. К. Касенов, С. Т. Едильбаева, Е. С. Мустафин, Е. К. Жумадилов</i>	1116
Влияние типа и количества цеолита в цеолитсодержащих катализаторах на их активность в реакции превращения пропана и изобутана <i>И. В. Квасова, В. Б. Мельников, С. В. Мецераков, Т. В. Сорокина</i>	1119
Характеристические параметры кинетики фотоадсорбции кислорода на эпитаксиальных слоях халькогенидов кадмия (CdS , CdSe , $n\text{-CdTe}$) <i>М. А. Магомедов, Р. Н. Гасанова, А. М. Курбанова, Х. А. Магомедов</i>	1122
Фотокаталитическое окисление фенолов в присутствии Fe(III) и пероксидисульфата <i>И. Я. Родько, Ю. Н. Козлов, А. П. Пурмаль</i>	1125
Фотохимическое получение биметаллических Ag-Cu -коллоидов на кварце <i>Т. Б. Бойцова, В. В. Горбунова, А. В. Логинов, Н. Н. Иванова</i>	1127

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Модифицированная методика капиллярного электрофореза белков <i>Н. Я. Цибахашвили, Л. М. Мосулишвили, В. А. Барнов</i>	1129
--	------

ХРОНИКА

X Международная конференция по химии органических и элементоорганических пероксидов <i>В. Л. Антоновский</i>	1134
---	------

Contents

Vol. 73, No. 6, 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

- The Thermodynamic Characteristics of Sublimation and Vaporization of Germanium Tetraiodide
V. A. Titov, L. N. Zelenina, and T. P. Chusova 951
- Partial Thermodynamic Properties of Hydrogen in TiNiH_x Hydrides in the Composition Range $0 \leq x \leq 0.20$
I. S. Sukhushina, I. A. Vasil'eva, N. L. Zhukova, N. N. Kuznetsova, and V. V. Lunin 955
- The Low-Temperature Heat Capacity and the Thermodynamic Functions of Divinyltellurium
V. P. Nistratov, M. S. Sheiman, and G. P. Kamelova 959
- Thermal Expansion of Gallium and Indium Arsenides
V. M. Glazov and A. S. Pashinkin 963
- A Mass Spectrometric Study of Saturated Vapor over Terbium Trichloride and the $\text{TbCl}_3\text{--DyCl}_3$ System
I. V. Khasanshin, L. S. Kudin, and A. M. Pogrebnoi 966
- Effect of Thermal Accommodation in Gas-Metals Systems on the Pressure Dependence of the Thermal Conductivity of Hydrogen
N. Kh. Zimina 974
- Stability Criteria for a Heterogeneous Complex of Phases with Respect to Continuous Changes in System State Parameters
N. A. Charykov, A. V. Rumyantsev, B. A. Shakhmatkin, and M. M. Shul'ts 981
- The enthalpy of Formation of Gas-Phase Molecules and Ions in Binary Systems Formed by Ytterbium, Lutetium, and Dysprosium Trichlorides
A. M. Pogrebnoi, L. S. Kudin, and A. Yu. Kuznetsov 987
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- Active Layer Depth in Vanadium Sulfate Catalysts
S. V. Ivanenko 996
- High Pressure Effects on the Rate of Homolysis of Cumyl Peroxide
V. M. Zhulin, T. V. Lipovich, and V. L. Antonovskii 1003
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Acid-Base Interactions of Tetrabromotetraazaporphin and Its Complex with Zinc(II) in Proton-donor Media
N. V. Chizhova, O. G. Khelevina, and B. D. Berezin 1009
- The Effect of Zn^{2+} Coordination on the Solubility of Porphyrins
G. M. Mamardashvili, N. Zh. Mamardashvili, O. A. Golubchukov, and B. D. Berezin 1014
- Quantitative Estimation of the Role Played by Aqueous-Organic Solvents in Formation of Monocrown Complexes of Sodium and Potassium Ions
N. V. Bondarev 1019
- A Study of Pressure Effects on the Structural Characteristics of an Aqueous Solution of Sodium Chloride by the Method of Integral Equations
M. V. Fedotova and V. N. Trostin 1025
- Interaction of Proton with Active Dye in an Aqueous Solution
L. M. Ramenskaya, E. P. Grishina, and A. N. Alekseeva 1029
- The Refractive Index of Coexisting Phases in the Perfluorodecalin-Heptane Liquid Binary System
S. G. Il'ina, E. N. Revina, and R. N. Taeshnikova 1033

Medium Acidity Effects on the State of Acrichine in Aqueous Solutions <i>L. A. Grigoryan</i>	1037
STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY	
A Magnetic Susceptibility Study of Defect Formation in the LiCoO_2 Complex Oxide <i>V. S. Gorshkov, D. G. Kellerman, and V. V. Karelina</i>	1041
EPR Spectroscopy of Polydiphenyldiacetylene Derivatives <i>A. I. Kokorin, O. G. Poluektov, S. N. Kholuiskaya, L. N. Rudakova, and V. M. Misin</i>	1046
Thermogravimetry of Molecular Complexes of Synthetic Zinc(II)porphyrins with Benzene and Pyridine <i>N. Sh. Lebedeva, E. V. Antina, and A. I. V'yugin</i>	1051
PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA	
Adsorption and the Kinetics of Oxidation of Formaldehyde on Powdery Fe_2O_3 <i>B. A. Lur'e and A. V. Mikhno</i>	1055
Thermodynamic Functions of Individual Components and Their Binary Mixtures in the Adsorption Phase on Zeolites <i>E. A. Ustinov</i>	1062
Non-Ion-Exchange Sorption of Tyrosine and Tryptophan on AV-17-2P Anionite <i>O. N. Khokhlova, V. F. Selemeney, and V. Yu. Khokhlov</i>	1067
Water Sorption by Strongly Acidic Cation Exchangers as Described by a Strong Electrolyte Model <i>E. M. Kuznetsova and O. A. Filippov</i>	1071
Effect of Elution Rate on the Efficiency of Lipoprotein Adsorption <i>V. M. Sedov, N. G. Podosenova, and A. S. Kuznetsov</i>	1076
Effect of the Degree of Cross-Linking on the Selectivity of Styrene-Divinylbenzene Cationites and Anionites <i>V. S. Soldatov, T. V. Bez'yazychnya, V. I. Gogolinskii, V. M. Zelenkovskii, and A. L. Pushkarchuk</i>	1080
Specific Features of the Diffusion of Surfactants through Porous Membranes <i>M. B. Petel'skii and A. A. Abramzon</i>	1085
The Influence of the Structure of Zeolites on the Optical Properties of CdS Clusters Encapsulated in Zeolite Matrices <i>N. N. Tolkachev, A. Yu. Stakheev, and L. M. Kustov</i>	1089
PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY	
Extraction of Naphthols with Mixtures of Aliphatic Hydrocarbons Containing Active Solvents <i>P. T. Sukhanov, S. P. Kalinkina, and Ya. I. Korenman</i>	1093
COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY	
Dependence of the Conductivity and Thermoelectromotive Force for $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ Solid Solutions on the Content of Weakly Bound Oxygen <i>V. L. Kozhevnikov, M. V. Patrakeev, E. B. Mitberg, A. A. Lakhtin, I. A. Leonidov, and V. I. Voronin</i>	1097
PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY	
Fluorescence of Solid Solutions of Diketones in a Porous Sodium Borosilicate Glass <i>S. A. Bagnich</i>	1103
OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY	
An Anomaly in the Permittivity of Water in the Range 2×10^3 – 10^5 Hz <i>N. M. Demidenko</i>	1107

SHORT COMMUNICATIONS

Thermodynamic Functions for $\text{LnMeMn}_2\text{O}_5$ Ternary Oxides Containing a Rare-Earth Metal Ln and an Alkali Metal Me

B. K. Kasenov, S. T. Edil'baeva, E. S. Mustafin, and E. K. Zhumadilov

1116

Effect of the Type and Content of Zeolite in Zeolite-Containing Catalysts on Their Activity in Propane and Isobutane Conversion

I. V. Kvasova, V. B. Mel'nikov, S. V. Meshcheryakov, and T. V. Sorokina

1119

Characteristic Parameters of the Kinetics of the Photoadsorption of Oxygen on Epitaxial Layers of Cadmium Chalcogenides (CdS , CdSe , and $n\text{-CdTe}$)

M. A. Magomedov, R. N. Gasanova, A. M. Kurbanova, and Kh. A. Magomedov

1122

Photocatalytic Oxidation of Phenols in the Presence of Fe(III) and Persulfate

I. Ya. Rod'ko, Yu. N. Kozlov, and A. P. Purmal'

1125

Photochemical Production of Bimetallic Ag-Cu Colloids on a Quartz Surface

T. B. Boitsova, V. V. Gorbunova, A. V. Loginov, and N. N. Ivanova

1127

METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL RESEARCH

Modified Method of Capillary Electrophoresis of Proteins

N. Ya. Tsibakhashvili, L. M. Mosulishvili, and V. A. Barnov

1129

CHRONICLE

X International Conference on the Chemistry of Organic and Organoelemental Peroxides

V. L. Antonovskii

1134

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУБЛИМАЦИИ
И ИСПАРЕНИЯ ТЕТРАИОДИДА ГЕРМАНИЯ

© 1999 г. В. А. Титов, Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск
Поступила в редакцию 05.05.98 г.

Статическим методом в мембранных нуль-манометрах измерено давление пара над твердым и жидким тетраиодидом германия в интервале температур 383.5–613 К. С использованием температурных зависимостей теплоемкости для твердой и жидкой фаз GeI_4 , полученных ранее, по II и III законам, рассчитаны термодинамические характеристики тетраиодида германия для процессов сублимации, плавления и испарения: $\Delta H^\circ(\text{субл.}, 298.15) = 87.1 \pm 3$ (III), 86.7 ± 6 (II) кДж/моль, $\Delta S^\circ(\text{субл.}, 298.15) = 163.95 \pm 1$ (III), 163.05 ± 3.5 (II) Дж/(моль К), $\Delta H^\circ(\text{исп.}, 419) = 64.2 \pm 0.1$ (III), 64.5 ± 0.2 (II) кДж/моль, $\Delta S^\circ(\text{исп.}, 419) = 108.1 \pm 1$ (III), 108.6 ± 0.3 (II) Дж/(моль К), $\Delta H^\circ(\text{пл.}, 419) = 19.0 \pm 3.5$ кДж/моль.

Изучению процессов сублимации и испарения тетраиодида германия посвящено значительное количество работ [1–5]. В результате проведенных исследований однозначно установлено, что насыщенный пар над твердым и жидким тетраиодидом германия вплоть до температуры кипения состоит в основном из молекул GeI_4 : согласно [4] в точке кипения сумма парциальных давлений I_2 и GeI_2 меньше 0.003 атм. Однако приведенные зависимости общего давления от температуры и рассчитанные из них энтальпии и энтропии процессов существенно различаются между собой. Настоящая работа предпринята с целью уточнения термодинамических характеристик указанных процессов. Постановка этой задачи стала возможной после получения надежных экспериментальных данных по теплоемкости конденсированных фаз тетраиодида германия в области низких и средних температур [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование выполнено на тех же образцах тетраиодида германия, которые были использованы для измерения низкотемпературных теплоемкостей (5–320 К) и изменения энтальпий в области средних температур [6]. Согласно данным химического, рентгенофазового и атомно-эмиссионного спектрального анализов, образцы представляли собой индивидуальные соединения с содержанием примесей менее 0.05 мас. %. Все операции, связанные с расфасовкой вещества по ампулам, перепайками, заполнением мембранных нуль-манометров, проводились в сухой камере, заполненной P_2O_5 и сухим аргоном, или в вакуумированных реакторах, что исключало загряз-

нение приготовленных образцов (подтверждено соответствующими анализами).

В работе использован статический метод измерения давления пара в его варианте с кварцевыми мембранными нуль-манометрами системы Новикова–Суворова [7]. Описание тензиметрической установки приведено в работе [8]. Чувствительность мембранных манометров колебалась в пределах 0.02–0.1 Торр. Компенсирующее давление (воздух) измерялось ртутным манометром и катетометром В-630 с точностью 0.005 Торр. Температура образцов контролировалась Pt–PtRh-термопарой, прокалиброванной по реперным веществам: In, S, Pb, Cd. Минимальная температура рабочей камеры нуль-манометра определялась по давлению насыщенных паров нафталина (в области 323–523 К) и ртути (393–623 К). Точность термостатирования составляла ± 0.1 К, погрешность измерения температуры –0.3–1.5 К. Выполнено пять серий экспериментов с навесками 0.2–1 г GeI_4 .

Полученные экспериментальные данные (p_s) выборочно представлены в табл. 1. Здесь же приведены предельные ошибки измерения давления ($\Delta p_{\text{пр}}$), оцененные из точности компенсации, точности измерения катетометром и точности калибровок тензиметрической установки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обработку экспериментальных данных проводили методом наименьших квадратов с использованием целевой функции, рекомендованной в работе [9]. Температурные зависимости теплоемкостей и величины энтропий, использованные при

Таблица 1. Давление насыщенного пара ($p_{\text{э}}$, Торр) над конденсированной фазой GeI_4 при различных температурах

T, K	$p_{\text{э}}$	$\Delta p_{\text{пр}}$	T, K	$p_{\text{э}}$	$\Delta p_{\text{пр}}$	T, K	$p_{\text{э}}$	$\Delta p_{\text{пр}}$
418.95	3.15	0.4	413.66	1.95	0.4	414.54	2.29	0.4
383.69	0.47	0.3	393.80	0.93	0.3	394.08	0.73	0.3
389.13	0.72	0.3	408.74	1.40	0.4	393.08	0.74	0.3
394.13	0.85	0.3	403.57	1.32	0.3	389.05	0.58	0.3
399.43	1.25	0.3	398.66	0.92	0.3	383.87	0.31	0.3
419.28	3.00	0.4	393.66	0.74	0.3	399.11	0.94	0.3
413.67	2.23	0.4	392.23	0.74	0.3	398.97	0.80	0.3
409.08	1.74	0.4	396.77	1.02	0.3	404.32	1.43	0.3
404.01	1.25	0.3	404.20	1.55	0.3	409.12	1.74	0.4
419.28	2.89	0.4	403.83	1.55	0.3	414.42	2.38	0.4
415.64	2.69	0.4	393.79	0.67	0.3	411.66	1.87	0.4
394.50	0.87	0.3	384.11	0.25	0.3	387.87	0.32	0.2
384.55	0.55	0.3	389.10	0.52	0.2	392.96	0.55	0.1
389.58	0.52	0.3	394.11	0.65	0.2	403.22	1.27	0.1
394.50	0.74	0.3	399.06	0.94	0.2	408.34	0.78	0.1
399.83	1.00	0.3	404.11	1.37	0.2	413.37	2.37	0.1
405.45	1.28	0.3	409.17	1.98	0.3	417.41	3.03	0.1
404.58	1.35	0.3	414.15	2.55	0.3	392.16	0.61	0.1
414.83	2.27	0.4	419.50	3.29	0.3	396.40	0.78	0.1
401.36	1.16	0.1	406.28	1.55	0.1	415.46	2.76	0.1
534.07	144.64	4.9	445.08	9.77	0.8	433.45	5.81	0.7
524.06	112.78	4.0	434.80	6.41	0.7	443.51	8.84	0.8
514.77	88.58	3.4	429.75	5.12	0.6	463.47	18.46	1.2
504.69	67.80	2.7	424.77	4.10	0.6	483.35	35.83	1.9
494.77	50.67	2.2	475.61	27.43	1.6	503.30	64.86	2.8
474.97	27.41	1.4	455.49	14.22	1.0	513.08	85.63	3.4
454.85	13.72	0.9	425.51	4.50	0.6	508.18	75.10	3.1
434.55	6.18	0.5	435.60	6.42	0.7	500.52	60.28	2.7
429.72	5.00	0.5	439.53	7.66	0.7	493.33	48.97	2.3
434.86	6.43	0.5	444.55	8.95	0.8	488.50	42.35	2.1
439.75	7.75	0.6	464.51	18.36	1.2	483.41	36.40	1.9
444.83	9.46	0.7	474.42	25.23	1.5	433.39	5.97	0.7
450.05	11.45	0.8	453.11	13.09	1.0	443.23	8.90	0.8
475.00	27.49	1.5	459.30	15.85	1.1	515.19	87.57	3.5
589.67	481.19	8	549.51	207.97	6	603.81	630.52	15
584.49	431.49	10	544.38	184.72	5	603.73	629.61	15
584.67	432.81	10	544.48	185.08	5	608.72	690.07	16
579.68	395.78	9	534.07	144.64	4	608.66	689.48	16
574.66	355.69	9	524.11	112.91	4	598.33	574.60	14
574.67	356.12	9	524.06	112.78	4	612.94	727.49	17
569.72	321.61	8	563.26	285.84	8	588.53	475.90	13
564.66	289.32	8	563.17	284.90	7	578.04	390.38	12
559.47	259.74	7	572.97	349.63	9	568.16	316.29	9
554.47	232.59	6	582.98	426.70	11	553.10	227.13	6

Таблица 2. Энтропия (Дж/(моль К)) и коэффициенты уравнения для молярной теплоемкости GeI_4 : $C_p^\circ(T)$, Дж/(моль К) = $A + BT + C/T + D/T^2 + ET^2$

Фаза	T , К	$S^\circ(T)$	A	B	C	D	E	Литература
Кристалл	298.15	270.07	100.90	0.09665	0.0	93085.0	0.0	[5]
Жидкость	419.0	361.40	164.05	0.0	0.0	0.0	0.0	[5]
Газ	298.15	433.95	108.54	-18.7×10^{-5}	-360.4	0.0	-28.9×10^4	[10]

Таблица 3. Термодинамические характеристики процессов сублимации и испарения тетраиодида германия, определенные по II и III законам термодинамики

Переход	T , К	ΔH° , кДж/моль		ΔS° , Дж/(моль К)	
		II	III	II	III
Кристалл–газ	298.15	86.7 ± 6	87.1 ± 3	163.05 ± 3.5	163.95 ± 1
	419.0	82.9 ± 6	83.2 ± 3	152.5 ± 3.5	153.10 ± 1
Жидкость–газ	419.0	64.5 ± 0.2	64.2 ± 0.1	108.6 ± 0.3	108.10 ± 1

обработке экспериментальных данных, приведенные в табл. 2.

Для процесса сублимации $\text{GeI}_4(\text{кр}) = \text{GeI}_4(\text{г})$ (пять серий, 115 точек) получено

$$\ln p[\text{атм}] = 16.52 - 10720/T - 22990/T^2 + 0.919 \ln T - 0.00582T + 43.35 \ln(T)/T \pm 2\delta, \quad (1)$$

$$\delta^2 = 33750/T^2 - 164/T + 0.20 \quad (383.5\text{--}419 \text{ К}).$$

Для процесса испарения $\text{GeI}_4(\text{ж}) = \text{GeI}_4(\text{г})$ (пять серий, 105 точек) получено

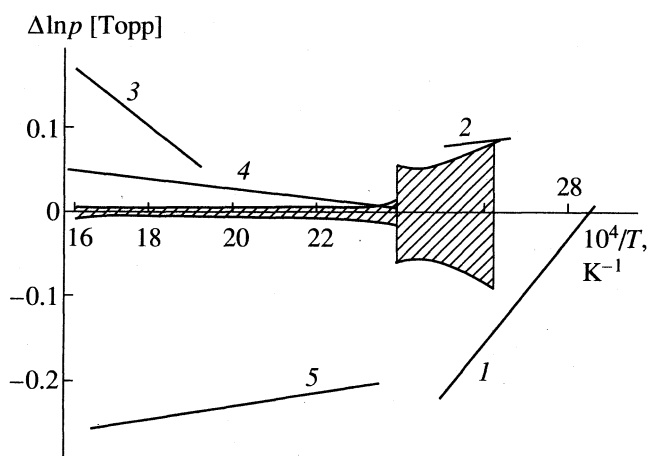
$$\ln p[\text{атм}] = 59.86 - 10695/T - 17396T^2 - 6.68 \ln T - 0.112 \times 10^{-4}T + 43.35 \ln(T)/T \pm 2\delta, \quad (2)$$

$$\delta^2 = 116.6T^2 - 0.425/T + 0.00039 \quad (419\text{--}613 \text{ К}).$$

Термодинамические характеристики изученных процессов представлены в табл. 3. Совпадение в пределах доверительных интервалов термодинамических величин, рассчитанных по II и III законам, указывает на отсутствие серьезных систематических погрешностей в экспериментах. В пользу надежности полученных данных свидетельствует также хорошее согласование между значениями температуры и энтальпии плавления, рассчитанными из тензиметрических и калориметрических данных: $p(419 \text{ К}, \text{GeI}_4, \text{кр}) = p(419 \text{ К}, \text{GeI}_4, \text{ж}) = 3.20 \pm 0.05 \text{ Торр}$, $\Delta H^\circ(\text{пл.}, 419 \text{ К}) = 19.0 \pm 3.5$ (см. табл. 3) и 19.1 ± 0.2 Дж/моль [6] соответственно.

На рисунке приведено сравнение результатов настоящей работы с литературными данными. Видно, что результаты предыдущих исследова-

ний существенно отличаются от наших данных. Но учитывая изложенное выше о согласовании термодинамических параметров изученных процессов, рассчитанных по II и III законам, а также количественное совпадение величин энтальпии и температуры плавления, рассчитанных из тензиметрических данных, с результатами измерений этих величин прямыми калориметрическими методами [6], в настоящее время нашим данным, по-видимому, следует отдать предпочтение.



Отклонение литературных данных (1 – [1], 2, 3 – [2], 4 – [3], 5 – [4]), по давлению насыщенного пара над конденсированной фазой тетраиодида германия от аппроксимированных уравнениями: 1, 2 – (1), 3–5 – (2). Заштрихованные области – 95%-ный доверительный интервал данных, рассчитанных по уравнениям (1), (2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jolly W.J., Latimer W.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 5754.
2. Черняев В.Н., Четвериков Н.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4. С. 720.
3. Сысоев С.В., Голубенко А.Н. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 6. № 8. С. 2075.
4. Oppermann H. // Z. Anorg. allg. Chem. 1983. B. 504. S. 95.
5. Зайцев С.А., Осин С.Б., Коряжкин В.А., Шевельков В.Д. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 2. С. 128.
6. Титов В.А., Зеленина Л.Н., Чусова Т.П. // Журн. физ. химии. В печати.
7. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 207 с.
8. Титов В.А., Чусова Т.П., Коковин Г.А. // Электронная техника. Сер. материалы. 1984. Вып. 10(195). С. 49.
9. Титов В.А., Коковин Г.А. // Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 98–105.
10. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Шлыков С.А. и др. // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 2. С. 50.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДА В ГИДРИДЕ TiNiH_x В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ $0 \leq x \leq 0.20$

© 1999 г. И. С. Сухушина, И. А. Васильева, Н. Л. Жукова, Н. Н. Кузнецова, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 15.05.98 г.

Методом гетерогенного равновесия TiNiH_x с H_2 определены зависимости $\Delta \bar{G}_{\text{H}_2}^\circ(x, T)$, $p_{\text{H}_2}(x, T)$, $\Delta \bar{H}_{\text{H}_2}^\circ(x)$ и $\Delta \bar{S}_{\text{H}_2}^\circ(x)$ в интервале температур 700–830 К и составов $0 \leq x \leq 0.20$. На основании этих зависимостей сделано предположение о том, что область α -растворов продолжается вплоть до состава $\text{TiNiH}_{0.16}$ при 720 К, а при составе $\text{TiNiH}_{0.05}$ может происходить упорядочение атомов водорода в решетке TiNi . При изучении процессов адсорбции и десорбции водорода из образца обнаружен гистерезис. Высказано предположение, что “старение” гидридов, под которым понимается повышение температуры достижения равновесного $p_{\text{H}_2} = 1$ атм, связано с уменьшением значения x в TiNiH_x .

Гидриды интерметаллических соединений имеют широкое применение в качестве катализаторов реакций органических соединений, связанных с переносом и перераспределением водорода. Промежуточной стадией такого процесса является образование связи металл–водород. Определение парциальных термодинамических свойств водорода в гидридах позволяет, с одной стороны, оценить устойчивость изучаемых гидридных фаз по отношению к водороду, что, несомненно, связано с их каталитической активностью, с другой стороны, ответить на ряд вопросов, связанных с проблемой растворимости водорода в гидридах, их дефектной структурой и старением.

Ранее [1] нами с помощью модельных представлений были рассчитаны неизученные экспериментально парциальные термодинамические функции для сплава $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_y\text{H}_x$ (где $y = 0.01$ и 0.02 , $x = 0.01$ – 0.03) и показано, что устойчивость таких сплавов уменьшается по сравнению с TiH_x .

Данная работа посвящена исследованию зависимости парциальных термодинамических свойств водорода от состава гидрида TiNiH_x в области составов $0 \leq x \leq 0.20$ в интервале температур от 300 до 830 К.

Термодинамические свойства системы TiNi-H_2 изучались в работах [2–9]. Экспериментальные данные по зависимости парциальных термодинамических функций водорода от состава гидрида приводятся графически в работах [2, 4, 6] и не согласуются между собой. Авторы [4, 6] делают заключение о существовании в системе TiNi-H_2 непрерывного ряда растворов вплоть до состава $\text{TiNiH}_{1.32}$. В работах [7–9] из данных дифференциально-термического анализа определена энтальпия образования $\text{TiNiH}_x(\Delta_f H^\circ)$ из TiNi и H_2 только

при атмосферном давлении H_2 и отмечается проблема “старения” гидридов, проявляющегося в повышении температуры их разложения на ~55 К за три месяца.

Таким образом, можно заключить, что данные по термодинамическим свойствам гидридов TiNi весьма ограничены и противоречивы, а в области α -растворов с малым содержанием и низким парциальным давлением водорода такие данные отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Интерметаллид состава TiNi был получен сплавлением иодидного титана чистотой 99.99% и металлического никеля в соотношении 1 : 1 в дуговой печи в атмосфере аргона высокой чистоты. Для получения однородных образцов слитки переплавлялись 4–5 раз.

Гидрид TiNi был синтезирован в металлической вакуумной установке по методике, предложенной в [10]. Образцы сплава вакуумировали сначала при комнатной температуре, затем – при 1173 К. Далее подавали спектрально чистый водород, полученный при пиролизе Ti_2MoH_x , и образец медленно охлаждали в атмосфере водорода при 473 К. Циклирование в атмосфере водорода при 673–473 К проводили 4–5 раз. Для работы использовали фракцию гидрида 0.06–0.08 мм.

Содержание водорода в синтезированном гидриде определяли методом вакуумной термоэкстракции в стеклянной вакуумной установке. Навеску образца помещали в кварцевую ампулу и вакуумировали до 10^{-1} Па. Далее подавали в систему гелий до давления 5.5×10^3 Па. Затем нагревали навеску до 1073–1173 К, после чего резко

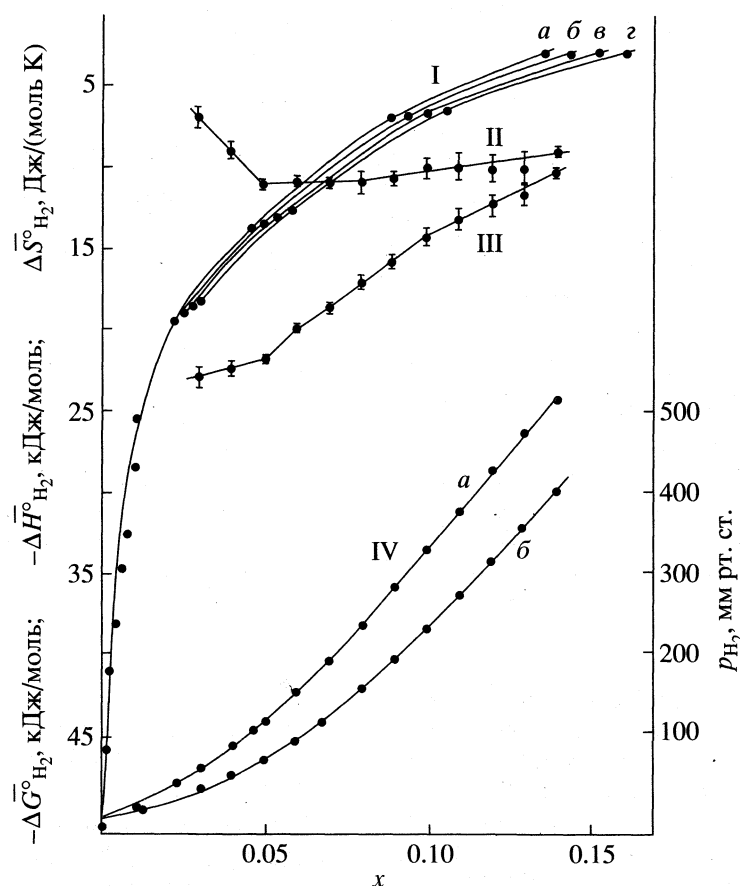


Рис. 1. Зависимости термодинамических функций водорода от состава и температуры гидрида TiNiH_x : I – $\bar{\Delta G}_{\text{H}_2}^\circ$, а – 831, б – 790, в – 750, г – 710 К; II – $\bar{\Delta S}_{\text{H}_2}^\circ$, 770 К; III – $\bar{\Delta H}_{\text{H}_2}^\circ$, 770 К; IV – p_{H_2} , а – 831, б – 710 К.

охлаждали до комнатной температуры, следя за изменением давления в системе по ртутному манометру. Согласно полученным результатам, исходный гидрид интерметаллида TiNi соответствует составу $\text{TiNiH}_{0.66}$.

Изотермы давление водорода – состав интерметаллида были определены в установке с замкнутым калиброванным объемом, снабженным циркуляционным контуром, в интервале температур 300–830 К и давлений 0–70 кПа. Давление в системе определялось с помощью ртутного манометра с точностью 0.3 мм рт. ст. (66 Па), температура в печи поддерживалась с точностью 0.1 К и измерялась калиброванной Pt–Pt + 10% Rh термопарой. Масса навески составляла 14–17 г и взвешивалась с точностью 2×10^{-5} г. Объем прибора составлял 1.089 ± 0.0006 л.

Навеску гидрида измельчали, затем взвешивали и в кварцевой лодочке помещали в установку, которую вакуумировали при комнатной температуре до $p < 0.3$ мм рт. ст. в течение 6–8 ч. Затем проводили нагревание образца в интервале 300–831 К с шагом 20 К. После каждого повышения темпера-

туры дожидались постоянных значений давления водорода с последующей выдержкой их в течение 15–30 мин. Было установлено, что обратимое равновесие между газовой фазой и образцом устанавливается после 720 К. Равновесные значения p_{H_2} в интервале температур 720–830 К получали при повышении и понижении температуры. Затем из реакционной зоны удаляли определенное количество водорода в запасной баллон, снабженный манометром. Таким образом, количество удаленного водорода контролировалось дважды: с помощью измерительного манометра установки и манометра в запасном баллоне. Всего в течение эксперимента проводилось 10–12 удалений водорода из прибора и после каждого удаления измерялись значения p_{H_2} , как описано выше, в интервале температур 300–831 К.

Равновесные значения p_{H_2} , полученные в двух различных опытах, обрабатывались совместно методом наименьших квадратов (МНК) в виде линейной зависимости $\bar{\Delta G}_{\text{H}_2}^\circ = A + BT$. На основании

этих данных были построены изотермы $\Delta\bar{G}_{\text{H}_2}^\circ(x)$ и $p_{\text{H}_2}(x)$, пример которых при $T = 720$ и 831 К приведен на рис. 1.

Фазовый состав исходного гидрида, а также систем, полученных при термодесорбции из него водорода, определяли методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2 с использованием излучения CuK_α . Исходный образец был рентгеноаморфен. Термодесорбция водорода при 832 К приводила к образованию смеси TiNi -моноклинного и кубического [11a, 11b] со следами TiNiH [11c], а термодесорбция образца при 995 К приводила к частичному гидрогенолизу системы с образованием фаз TiNi , Ti_2Ni [11d] и TiNi_3 [11e], что находится в соответствии с фазовой диаграммой системы Ti-Ni [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По виду изотерм $\Delta\bar{G}_{\text{H}_2}^\circ(x)$ можно заключить, что область α -растворов TiNiH_x продолжается вплоть до состава $\text{TiNiH}_{0.16}$ при 720 К, и при понижении температуры после этого состава возможно расслоение α -раствора (рис. 1). Составы гидридов рассчитывались в предположении, что при 830 К водород полностью удаляется из гидрида интерметаллида TiNi [2].

На основании зависимостей $\Delta\bar{G}_{\text{H}_2}^\circ(x)$ были рассчитаны зависимости $\Delta\bar{H}_{\text{H}_2}^\circ(x)$ и $\Delta\bar{S}_{\text{H}_2}^\circ(x)$, приведенные на рис. 1. Погрешность рассчитанных значений $\Delta\bar{G}_{\text{H}_2}^\circ$ составляла $0.24\text{--}0.05$ кДж/моль. Значения

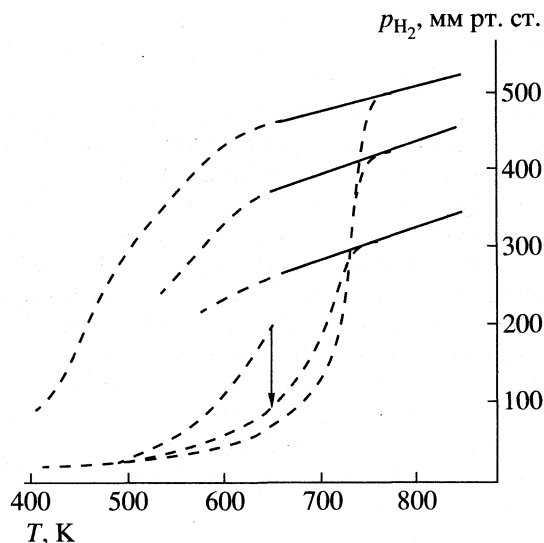


Рис. 2. Гистерезис адсорбции – десорбции водорода из TiNiH_x и “десорбционный пик” при 630 К.

ния $\Delta\bar{H}_{\text{H}_2}^\circ$ и $\Delta\bar{S}_{\text{H}_2}^\circ$ получены соответственно с точностью $0.8\text{--}0.1$ кДж/моль и $1.0\text{--}0.2$ Дж/(моль К). Максимальная погрешность относится к экспериментальным данным, полученным в области значений x в TiNiH_x , равных $0.02\text{--}0.03$. Как видно из рис. 1, на зависимостях $\Delta\bar{S}_{\text{H}_2}^\circ(x)$ и $\Delta\bar{H}_{\text{H}_2}^\circ(x)$ присутствует перелом при составе $x = 0.05$, что соответствует растворению в интерметаллиде 2.5% атомов водорода.

Можно предположить, что до растворения 2.5% атомов водорода они расположены в решетке интерметаллида хаотично, а после состава

Таблица 1. Энергия Гиббса ($-\Delta G_{\text{H}_2}^\circ \pm 0.05$, кДж/моль) водорода в гидриде TiNiH_x в зависимости от состава ($x = 0.03\text{--}0.14$) и температуры (T , К)

T , К	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11	0.12	0.13	0.14
831	17.25	14.90	12.83	11.12	9.54	8.13	6.80	5.77	4.84	4.00	3.25	2.70
790	17.55	15.25	13.27	11.55	9.98	8.55	7.25	6.13	5.20	4.35	3.60	3.05
750	17.85	15.65	13.70	11.98	10.42	8.96	7.65	6.55	5.60	4.75	4.00	3.40
710	18.07	15.97	14.15	—	—	9.45	8.10	6.97	6.05	5.20	4.47	3.77

Таблица 2. Термодинамические функции водорода ($\Delta\bar{H}_{\text{H}_2}^\circ$, кДж/моль; $\Delta\bar{S}_{\text{H}_2}^\circ$, Дж/(моль К) в гидриде TiNiH_x при 770 К в зависимости от состава (x)

x	$-\Delta\bar{H}_{\text{H}_2}^\circ$	$\Delta\bar{S}_{\text{H}_2}^\circ$	x	$-\Delta\bar{H}_{\text{H}_2}^\circ$	$\Delta\bar{S}_{\text{H}_2}^\circ$	x	$-\Delta\bar{H}_{\text{H}_2}^\circ$	$\Delta\bar{S}_{\text{H}_2}^\circ$
0.03	22.95	6.85	0.07	18.57	10.86	0.11	13.12	10.00
0.04	22.34	8.96	0.08	17.12	10.84	0.12	12.22	9.92
0.05	21.88	10.90	0.09	15.67	10.67	0.13	11.59	10.07
0.06	19.94	10.62	0.10	14.04	9.97	0.14	10.03	8.83

TiNiH_{0.05} происходит упорядочение атомов H₂ в решетке TiNi, о чем свидетельствует дальнейшее уменьшение энтропии.

Как уже упоминалось выше, нами были обобщены и обработаны экспериментальные данные двух опытов, которые проводились в течение 35 и 42 сут с интервалом между ними более 9 месяцев. Это свидетельствует о том, что нами получены согласующиеся термодинамические данные, на которые не оказало никакого влияния время хранения гидридов [7, 8]. Состав гидрида TiNiH_x, исследуемого нами в двух опытах, изменился за 9 месяцев хранения от $x = 0.6024 \pm 0.0065$ до $x = 0.5568 \pm 0.0095$. Состав гидрида контролировался двумя способами: весовым анализом и по откаченному водороду в предположении, что при 831 К гидрид полностью теряет водород.

Можно предположить, что "старение" гидридов, под которым понимается повышение температуры достижения равновесного $p_{H_2} = 1$ атм, связано с уменьшением значения x в TiNiH_x.

Кроме того, на рис. 2 представлен гистерезис, полученный нами при изучении процессов адсорбции и десорбции водорода из образца. О подобном гистерезисе упоминается в работах [7, 8] и в [2, 4] для системы TiCo–H₂. Наши равновесные значения p_{H_2} , полученные при понижении и повышении температуры в интервале 710–831 К, совпадают с кривой адсорбции водорода, а не десорбции, как говорится в работе [8].

В работе [6] указывалось на аномальное поведение гидрида TiNiH_{0.29} в температурном интервале 300–400 К и описывался так называемый "десорбционный пик". Нами в одном опыте при нагревании до 536 К с последующей выдержкой этой

температуры в течение 16 ч наблюдалась повышенная десорбция водорода с последующей его адсорбцией и изменением состава от TiNiH_{0.49} до TiNiH_{0.50}. В другом опыте это же явление (рис. 2) наблюдалось при 630 К с изменением состава от TiNiH_{0.37} до TiNiH_{0.44}. Можно предположить, что это связано со структурными переходами [6] в гидриде и происходит в широком интервале составов при $0.29 \leq x \leq 0.50$. Этот вопрос требует специального исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балабаева Р.Ф., Васильева И.А., Грошева С.В. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 12. С. 2293.
2. Yamanaka K., Saito H., Someno M. // J. Chem. Soc., Japan. 1975. № 8. P. 1265.
3. Lundin C.E., Lynch F.E., Magee C.B. // J. Less-Common Metals. 1977. V. 56. P. 19.
4. Burch R., Mason N.B. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. № 3. P. 561.
5. Burch R., Mason N.B. // Ibid. 1979. № 3. P. 578.
6. Burch R., Mason N.B. // Z. Phys. Chem. N. F., 1979. B. 116. S. 185.
7. Шилов А.Л., Падурец Л.Н., Кост М.Е. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 3. С. 555.
8. Шилов А.Л., Падурец Л.Н., Кост М.Е. // Там же. 1985. Т. 59. № 8. С. 1857.
9. Падурец Л.Н., Соколова Е.И., Кост М.Е. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 6. С. 1354.
10. Lakier J.F., Uribe F.S., Steward S.A. // J. Less-Common Metals. 1980. V. 72. № 1. P. 87.
11. JCPOS – International Centre for Diffraction Data, 1995. a: 35–1281; b: 18–0899; c: 27–0347, 37–1335; d: 18–0898; e: 05–0723.
12. Корнилов М.М. // Металлохимия и ее применение. М.: Химия, 1975. С. 308.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.63:541.11

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИВИНИЛТЕЛЛУРА

© 1999 г. В. П. Нистратов, М. С. Шейман, Г. П. Камелова

*Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского*
Поступила в редакцию 20.05.98 г.

В вакуумном адиабатическом калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости дивинилтеллура (ДВТ, $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$) в области 18–298 К. Определена температура стеклования и температура, энтальпия и энтропия плавления ДВТ. Рассчитаны термодинамические функции $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ в изученной области температур, а также стандартные энтропия и функция Гиббса образования ДВТ при 298.15 К.

Данные о теплоемкости и термодинамических функциях дивинилтеллура (ДВТ) при 298.15 К впервые получены в работах [1, 2]. В настоящей работе представлены результаты измерений температурной зависимости теплоемкости в широкой области температур от 18 до 298 К.

Образец ДВТ очищали методом вакуумной ректификации, по данным хроматографического анализа он содержал 0.5 мас. % примесей. Для измерений изобарной теплоемкости использовали вакуумный адиабатический калориметр, описание конструкции которого, а также методики калибровки и измерений представлены в [3]. Погрешность измерений величин C_p составляла 0.5% в интервале 18–30 К и 0.2% при более высоких температурах. Исследуемое вещество в количестве 10.6051 г (0.05837 моля) загружали в платиновую калориметрическую ампулу под вакуумом через медный, позолоченный изнутри штуцер.

Теплоемкость вещества составляла 75–80% от суммарной теплоемкости ампулы с веществом. Поскольку подъем температуры в калориметрических опытах не превышал 2–4 К, поправка на кривизну функции $C_p = f(T)$ при расчетах не вводилась.

Было выполнено 17 серий измерений теплоемкости, результаты которых приведены в табл. 1. Сглаженные значения теплоемкости, снятые с усредняющих кривых, приведены в табл. 2.

Образец ДВТ при быстром (~ 0.15 К/с) охлаждении от комнатных температур стеклует. Процесс расстеклования проявляется в виде резкого выраженного возрастания теплоемкости вблизи 120 К. Измерить теплоемкость переохлажденной жидкости в интервале от температуры стеклования T_g до температуры плавления не удалось, так как сразу после расстеклования ДВТ начинался процесс кристаллизации, сопровождавшийся выделением энергии. Температура стеклования

ДВТ ($T_g = 125.0 \pm 0.5$ К) определена по точке перегиба графика температурной зависимости энтропии в области расстеклования.

Теплоемкость кристаллического ДВТ не имеет каких-либо особенностей в изученной области температур (аномальное возрастание теплоемкости вблизи температуры плавления обусловлено наличием примесей в изученном образце соединения).

По графику зависимости температуры равновесия фаз при плавлении от обратной величины доли расплавленного вещества определена температура плавления абсолютно чистого ($T_{m,0} = 182.65 \pm 0.01$ К) и изученного образца ДВТ ($T_m = 182.37 \pm 0.01$ К). По данным трех опытов по определению энтальпии плавления методом непрерывного ввода энергии в калориметр с веществом получено значение $\Delta_m H = 9593 \pm 10$ Дж/моль. Энтропия плавления ДВТ равна 52.52 ± 0.05 Дж/(моль К).

Суммарная молярная доля примесей, не образующих твердых растворов с основным веществом, равна $x_2 = 0.0097 \pm 0.0005$. Расчет проводился по уравнению [4]

$$-\ln x_1 = A\Delta_m T(1 + B\Delta_m T^2 + C\Delta_m T^3 + \dots),$$

где $x_1 = 1 - x_2$; $A = \Delta_m H/RT_{m,0}^2$, $B = 1/T_{m,0} - \Delta_m C_p/2\Delta_m H$, $C = 1/T_{m,0}^2 - 2\Delta_m C_p/3\Delta_m HT_{m,0} - \Delta_m C_p$ – разность теплоемкостей жидкости и кристалла при $T_{m,0}$. Первая, вторая и третья криоскопические постоянные ДВТ равны соответственно: $A = (34.58 \pm 0.04) \times 10^{-3} \text{ К}^{-1}$; $B = (2.6 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ К}^{-1}$; $C = (0.90 \pm 0.16) \times 10^{-5} \text{ К}^{-2}$.

Теплоемкость ДВТ в жидком состоянии имеет необычный ход. После плавления с ростом температуры она несколько понижается, а затем, пройдя через минимум около 270 К, начинает возрастать,

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (ст – стекло, ж – жидкость, к – кристалл) дивинилтеллура (Дж/(моль К))

T, К	C _p	T, К	C _p	T, К	C _p	T, К	C _p
серия 1 (ст)		135.11	91.51	серия 5 (к)		серия 11 (ст)	
83.49	69.76	138.20	94.01	175.38	216.4	80.35	67.70
86.37	71.01	142.45	95.56	176.92	282.5	83.08	69.23
89.21	73.04	145.33	98.16	178.53	425.8	серия 12 (ст)	
91.65	73.84	148.14	100.4*	179.90	747.0	98.14	77.22
94.06	74.89	150.92	102.3*	серия 6 (ж)		100.51	78.70
96.43	76.56	153.91	104.6*	186.29	173.0	102.87	79.64
98.76	77.68	157.14	107.7*	189.80	172.3	105.48	81.25
101.23	79.13	150.35	111.7*	192.31	171.5	108.34	82.84
103.86	80.77	163.50	117.0*	196.81	170.7	111.22	85.21
серия 2 (ж)		166.46	124.6*	серия 7 (к)		серия 13 (к)	
243.18	165.8	169.48	137.2*	164.45	120.0	114.08	80.52
245.35	165.3	172.50	161.2*	166.61	125.4	серия 14 (ст)	
248.27	165.4	175.09	205.9*	168.67	133.9	117.06	92.52
251.39	165.4	177.06	275.8*	серия 8 (к)		119.51	136.9
254.51	165.3	178.42	385.4*	87.68	67.96	121.52	190.5
257.62	165.4	серия 4 (к)		серия 9 (к)		123.73	190.0
260.73	165.0	18.92	14.87	84.46	66.57	126.42	189.8
263.82	165.4	21.73	19.19	89.26	68.96	серия 15 (к)	
266.90	165.2	24.72	22.62	93.86	70.92	85.77	66.93
270.35	165.2	27.96	26.19	98.36	72.96	88.29	68.47
277.76	165.3	31.42	29.80	102.07	74.59	серия 16 (ж)	
281.44	165.4	34.69	32.99	серия 10 (ж)		202.71	170.1
285.10	165.7	38.13	36.25	180.47	174.3	205.47	169.6
288.91	165.6	41.99	39.67	182.90	173.5	208.22	169.3
292.91	165.8	45.76	42.92	187.11	172.7	серия 17 (ст)	
297.35	166.1	49.23	45.54	188.51	172.3	57.04	54.27
серия 3 (к)		52.35	47.70	191.31	171.8	59.36	55.39
102.25	74.64	55.53	50.15	194.13	171.1	62.22	57.40
106.00	76.65	57.99	52.30	197.84	170.6	64.95	59.21
109.67	78.52	62.29	55.14	202.46	169.8	67.75	60.30
113.26	80.65	65.60	56.59	207.09	169.4	70.66	63.30
116.80	81.51	68.81	58.67	211.78	169.0	73.49	64.15
120.26	83.84	71.91	60.23	216.47	168.2	76.27	65.79
123.61	85.04	75.23	61.72	221.14	168.0		
126.89	87.44	78.76	63.51	225.80	167.2		
131.95	89.96	82.21	65.28	230.42	166.8		
				235.07	166.4		

* Кажущаяся теплоемкость в области предплавления.

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции дивинилтеллура

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
Кристалл				
10	2.943	0.007499	1.012	0.002621
20	16.17	0.09781	6.747	0.03713
30	28.55	0.3254	15.81	0.1489
40	38.00	0.6591	25.34	0.3545
50	46.28	1.082	34.75	0.6555
60	53.43	1.582	43.84	1.048
80	64.22	2.763	60.76	2.098
100	73.80	4.144	76.13	3.469
120	83.40	5.716	90.43	5.136
140	94.60	7.490	104.1	7.084
160	105.8	9.497	117.5	9.303
182.65	118.7	12.04	132.3	12.12
Жидкость				
182.65	173.8	21.63	184.8	12.12
200	170.3	24.61	200.5	15.49
220	167.9	27.99	216.6	19.66
240	166.1	31.33	231.1	24.13
260	165.1	34.64	244.4	28.90
280	165.3	37.95	256.6	33.90
298.15	166.1	40.95	267.0	38.66
Стекло				
10	3.025	0.008443	13.90	0.1306
20	16.68	0.1017	19.82	0.2947
40	39.49	0.6818	39.08	0.8814
60	56.07	1.644	58.37	1.858
80	67.80	2.885	76.14	3.206
100	78.45	4.348	92.42	4.894
120	150.1	6.142	108.7	6.902
125	189.7	7.068	116.2	7.457
140	184.3*	9.866	137.4	9.310
160	178.7*	13.49	161.6	12.37
182.65	173.8*	17.49	184.8	16.26

* Интерполированные значения теплоемкости.

как это и характерно для большинства жидкостей. Это связано, по-видимому, с тем, что при температурах, близких к температуре плавления, жидкость в определенной степени ассоциирована. В ходе измерений величин C_p наблюдаемая теплоемкость складывается из нормальной теплоемкости жидкости и составляющей, обусловленной разрушением ассоциатов. Последняя меняется от максимального значения при T_m до нуля при температуре, соответствующей минимуму кривой $C_p = f(T)$ жидкости. Интересно отметить, что

такой же ход теплоемкости в жидком состоянии наблюдается для алкильных соединений селена [5] и теллура [6, 7]. Переохладить жидкость более, чем на 3 К ниже T_m , в условиях калориметра, не удалось.

Для расчета термодинамических функций кривая теплоемкости кристаллического ДВТ экстраполирована от 18 до 0 К по уравнению $C_p = nD(\Theta/T)$, где $n = 2.1$; D – функция теплоемкости Дебая (для трех степеней свободы); $\Theta = 111$ К – ха-

рактеристическая температура Дебая. Коэффициенты этого уравнения подобраны таким образом, чтобы уравнение описывало экспериментальные значения C_p в области 18–35 К с погрешностью около $\pm 1.4\%$. Теплоемкость стеклообразного ДВТ ниже 55 К получена экстраполяцией по методу Келли–Паркса [8, 9], причем эталоном служил кристаллический ДВТ.

Расчет величин $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ проводили интегрированием кривых $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$, функция Гиббса нагревания рассчитана по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчета приведены в табл. 2.

По полученным данным оценены нулевая энтропия стекла $S^\circ(0, \text{ст})$ и разность нулевых энтальпий стеклообразного и кристаллического дивинилтеллура $H^\circ(0, \text{ст}) - H^\circ(0, \text{к})$. Оценка велась с использованием следующих соотношений:

$$S^\circ(0, \text{ст}) = \int_0^{T_{m,0}} C_p(\kappa) d\ln T +$$

$$+ \Delta_m S^\circ - \int_0^{T_g} C_p(\text{ст}) d\ln T - \int_{T_g}^{T_{m,0}} C_p(\text{ж}) d\ln T,$$

$$H^\circ(0, \text{ст}) - H^\circ(0, \text{к}) = \int_0^{T_{m,0}} C_p(\kappa) dT +$$

$$+ \Delta_m H - \int_0^{T_g} C_p(\text{ст}) dT - \int_{T_g}^{T_{m,0}} C_p(\text{ж}) dT.$$

Полученные величины $S^\circ(0, \text{ст}) = 12.6$ Дж/(моль К) и $H^\circ(0, \text{ст}) - H^\circ(0, \text{к}) = 4.14$ кДж/моль близки по порядку величины к соответствующим значениям для большинства других стекол (см., например, [10]).

С использованием полученного значения стандартной энтропии жидкого ДВТ при 298.15 К ($S^\circ(298, \text{ж}) = 267.0 \pm 0.9$ Дж/(моль К)) и стандартной энтропии соответствующих простых веществ [11] рассчитана стандартная энтропия образования ДВТ при 298.15 К ($\Delta_f S^\circ(298, \text{ж}) = -197.0 \pm 1.0$ Дж/(моль К)). С учетом величины $\Delta_f H^\circ(298, \text{ж}) = 216 \pm 8$ кДж/моль [2] получено значение стандартной функции Гиббса образования ДВТ ($\Delta_f G^\circ(298, \text{ж}) = 274.7 \pm 8.0$ кДж/моль).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33475) и Международной Соросовской программы образования в области точных наук (грант 97d-363).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шейман М.С., Нистратов В.П., Камелова Г.П. и др. // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике. Новосибирск, 1986. Ч. II. С. 159.
2. Тельной В.И., Шейман М.С. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 4. С. 330.
3. Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.
4. Mastrangelo S.V.R., Dornte R.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6200.
5. Рабинович И.Б., Шейман М.С., Камелова Г.П. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 8. С. 2071.
6. Шейман М.С., Камелова Г.П., Швецова К.Г., Нистратов В.П. // Там же. 1996. Т. 70. № 7. С. 1190.
7. Шейман М.С., Нистратов В.П., Камелова Г.П. // Там же. 1998. Т. 72. № 10.
8. Kelley K.K., Parks G.S., Huffman H.M. // J. Phys. Chem. 1929. V. 33. P. 1802.
9. Parks G.S., Shomate C.H., Kennedy W.P., Crawford B.J. // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 359.
10. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров: Учебное пособие. Горький: Изд. ГГУ, 1989. 112 с.
11. Термические константы веществ. Справочное издание / Под ред. В.П. Глушко. Вып. 1, 2, 4. М.: ВИНТИ, 1965, 1966, 1970.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 621.315.592

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ АРСЕНИДОВ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

© 1999 г. В. М. Глазов, А. С. Пашинкин

Московский институт электронной техники (Технический университет)

Поступила в редакцию 22.05.98 г.

Проведено исследование теплового расширения арсенидов галлия и индия соответственно в интервале 396–1149 и 441–1206 К. Определены коэффициенты термического расширения и рассчитаны температуры Дебая и среднеквадратичные смещения атомов от положения равновесия в кристаллической решетке. Отмечено влияние величины средней атомной массы соединений на изменение

 α , Θ , $(\bar{U}^2)^{1/2}$, $m\Theta^2$.

Арсениды галлия и индия – хорошо известные полупроводниковые материалы. Одной из важнейших их физико-химических характеристик является величина теплового расширения в широком диапазоне температур. Эти данные позволяют рассчитать некоторые характеристики прочности межатомной связи в кристаллах: характеристические температуры Дебая и среднеквадратичные смещения атомов из положения равновесия. Сведения о тепловом расширении имеют важное значение и для технологии выращивания монокристаллов, особенно для выбора режима охлаждения монокристаллов после завершения процессов их роста, и совместимости материалов в микросхемах на основе этих соединений.

Термическое расширение арсенидов галлия и индия исследовалось в ряде работ, анализ которых проведен в монографии [1]. Там же приведены рекомендуемые значения коэффициентов термического расширения для арсенида галлия в диапазоне от 2 до 900 К и арсенида индия от 2 до 800 К. Поэтому целью настоящей работы явилось расширение температурного интервала измерений коэффициентов термического расширения α в сторону более высоких температур.

Тепловое расширение исследовали на монокристаллических образцах арсенидов галлия и индия, синтезированных из исходных материалов полупроводниковой степени чистоты. Концентрация носителей заряда в монокристаллах составляла $\sim 10^{17}$ см⁻³. Образцы для исследования теплового расширения были изготовлены в виде стержней длиной 20–30 мм и диаметром 5–6 мм.

Исследования проводили на высокотемпературном dilatометре в атмосфере очищенного аргона [2, 3] на трех образцах. Результаты измерений температурной зависимости относительного удлинения $\Delta l/l$ для исследованных соединений представлены на рис. 1. Измерения относительного удлинения для арсенида галлия выполнены

для интервала 396–1149 К, а для арсенида индия для интервала 441–1206 К.

Зависимость относительного удлинения от температуры для всего температурного интервала может быть аппроксимирована следующими уравнениями:

для GaAs

$$\Delta l/l = -1.3659 \times 10^{-3} + 4.0 \times 10^{-6}T + 1.00 \times 10^{-9}T^2, \quad (1)$$

для InAs

$$\Delta l/l = -1.2010 \times 10^{-3} + 3.45 \times 10^{-6}T + 9.78 \times 10^{-10}T^2. \quad (2)$$

Некоторое отклонение от линейности температурных зависимостей относительного удлинения связано, по-видимому, с образованием вакансий в кристаллах, образующихся за счет незначительной термической диссоциации арсенидов и переходом мышьяка в газовую фазу [4].

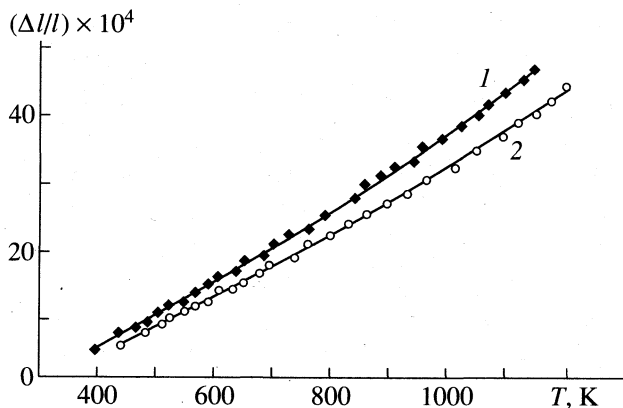


Рис. 1. Температурные зависимости относительного удлинения арсенидов галлия (1) и индия (2).

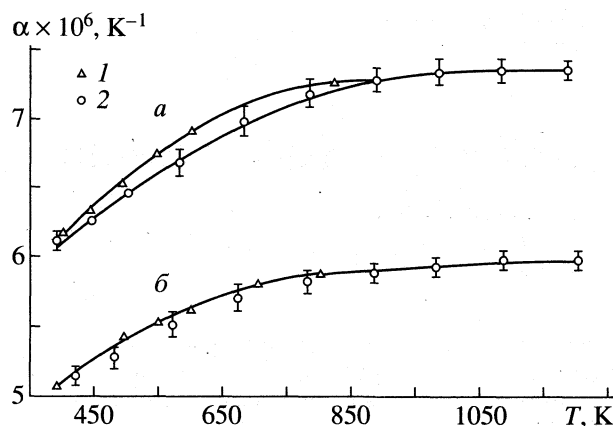


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов термического расширения арсенидов галлия (а) и индия (б); 1 – результаты [1], 2 – наши данные.

Далее по методике, описанной в [1], мы рассчитывали коэффициенты линейного расширения арсенидов галлия и индия для исследованного интервала температур. Результаты расчета представлены на рис. 2. На том же рисунке приведены

Температурная зависимость характеристик межатомной связи в кристаллической решетке арсенидов галлия и индия

T, K	$\alpha \times 10^6, K^{-1}$	Θ, K	$(\bar{U}_T^2)^{1/2} \times 10^2, \text{ нм}$	$\bar{m}\Theta^2 \times 10^{20}, \text{ кг К}^2$
GaAs				
392	6.113	330	1.494	1.308
447	6.261	326	1.608	1.276
503	6.441	321	1.669	1.237
582	6.676	315	1.875	1.192
682	6.976	308	2.074	1.139
784	7.176	304	2.250	1.110
889	7.290	301	2.419	1.088
985	7.335	300	2.554	1.081
1082	7.364	299	2.697	1.074
1185	7.369	299	2.809	1.074
InAs				
423	5.143	267	1.635	1.123
482	5.276	264	1.759	1.098
571	5.508	258	1.957	1.049
673	5.706	254	2.156	1.015
780	5.823	251	2.347	0.9925
884	5.889	249	2.519	0.9768
981	5.940	248	2.663	0.9689
1085	5.979	247	2.812	0.9611
1208	5.981	247	2.965	0.9611

значения α согласно рекомендациям [1]. Для арсенида галлия для 393–873 К наблюдается некоторое расхождение между величинами α , полученными нами и приведенными в [1], однако, оно (максимальная величина 2.8%) не превышает погрешности наших измерений. Для арсенида индия наши данные и рекомендации [1] ложатся на одну плавную кривую (рис. 2).

Данные по тепловому расширению позволяют рассчитать характеристики прочности межатомной связи в кристаллах: характеристическую температуру Дебая (Θ) и среднеквадратичные динамические смещения атомов из положения равновесия в кристаллической решетке. В работе [5] путем совмещения формул Линдемманна–Борелиуса и Грюнайзена было получено соотношение, связывающее температуру Дебая с коэффициентом термического расширения α .

$$\Theta = 19.37/(\bar{m}V^{2/3}\alpha)^{1/2}, \quad (3)$$

где $\bar{m}$ – среднеквадратичная атомная масса, V – атомный объем. Результаты расчетов температуры Дебая на основании полученных величин коэффициентов термического расширения представлены в таблице.

Зная характеристическую температуру и используя соотношение Дебая–Веллера, которое справедливо в интервале температур $0.125\Theta < T < 1.6\Theta$

$$\bar{U}^2 = 4.3 \times 10^{-14} \left[\frac{D(\Theta/T)}{\Theta/T} + 0.25 \right] \frac{1}{\bar{m}\Theta}, \quad (4)$$

где $D(\Theta/T)$ – функция Дебая, численные значения которой приведены в работе [6], мы рассчитали значения среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия в кристаллической решетке. Заметим, что по формуле (4)

мы получаем усредненные значения $(\bar{U}^2)^{1/2}$. Понятно, что они должны быть различными для атомов подсистемы А и В. Однако, учитывая не слишком большие различия в атомных массах атомов попарно галлия и мышьяка и индия и мышьяка в исследованных соединениях, возмозможными различиями величин $(\bar{U}^2)^{1/2}$ пренебрегаем.

Были рассчитаны также величины $\bar{m}\Theta^2$, при оценке которых учитывалось, что они пропорциональны второй производной энергии решетки по смещению и в первом приближении пропорциональны самой энергии решетки [5].

Результаты измерений α и расчетов Θ , $(\bar{U}^2)^{1/2}$ и $\bar{m}\Theta^2$ представлены в таблице и на рис. 3, 4. Приведенные данные свидетельствуют о том, что величины α (рис. 2) для арсенида индия меньше, чем для арсенида галлия, тогда как соотношение ха-

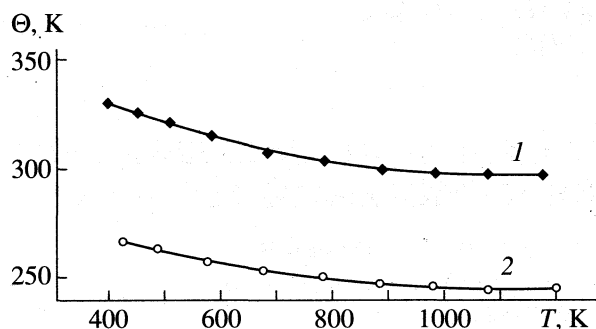


Рис. 3. Температурные зависимости температур Дебая арсенидов галлия (1) и индия (2).

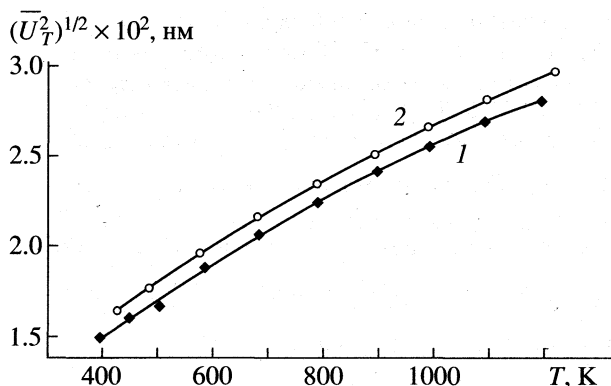


Рис. 4. Температурные зависимости среднеквадратичных смещений атомов из положения равновесия в кристаллической решетке для арсенидов галлия (1) и индия (2).

характеристических температур Дебая (рис. 3) оказывается прямо противоположным.

Отмеченное различие приведенных в таблице характеристик для арсенидов галлия и индия может быть обусловлено меньшей подвижностью более тяжелых атомов индия по сравнению с атомами галлия. В то же время температура Дебая для арсенида галлия выше, чем для арсенида индия, что можно объяснить некоторым ослаблением ковалентной составляющей связи в арсениде индия. Аналогичная картина наблюдалась и при исследовании термического расширения и определения на его основе характеристик прочности межатомной связи в фосфидах галлия и индия [7].

Для арсенида индия температура Дебая была определена рентгенографически с учетом интен-

сивности ряда дифракционных максимумов и фона, что позволило повысить точность определения Θ_D [8]. Согласно [8], температура Дебая арсенида индия при 310 К составляет 276 К. По данным измерения теплоемкости температуры Дебая, рассчитанные согласно значениям C_V при 260, 273 и 300 К соответственно равны 280, 280 и 302 К [9–11]. Следует отметить, что полученные нами температуры Дебая неплохо согласуются с имеющимися в литературе. Для арсенида галлия температура Дебая рассчитана только из данных по измерению теплоемкости. Значения C_V при 270, 273 и 300 К позволили найти значения Θ_D , соответственно равные 343 [12], 362 [10] и 357 К [11]. Наши расчеты Θ_D для арсенида галлия отличаются в большей степени, чем для арсенида индия, что, возможно, связано с меньшей точностью расчета Θ_D по результатам измерения теплоемкости, чем по коэффициентам термического расширения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
2. Глазов В.М., Глаголева Н.Н., Евгеньев С.Б. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 11. № 3. С. 418.
3. Глазов В.М., Вобст М., Тимошенко В.И. Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
4. Chatillon C., Ansara I., Watson A. et al. // CALPHAD. 1990. V. 14. № 2. Р. 203.
5. Сирота Н.Н. // Физико-химический анализ. М.: Госстройиздат, 1957. С. 138.
6. Францевич И.Н. // Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов. Вып. III. Киев: Изд-во АН УССР, 1956. С. 14.
7. Глазов В.М., Нашельский А.Я., Лютфалибекова А.Д. Электронная техника. Сер. 14. Материалы. 1970. № 5. С. 33.
8. Сирота Н.Н., Сидоров А.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 5. С. 1123.
9. Демиденко А.Ф. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИСиС, 1969. 17 с.
10. Piesbergen U. // Z. Naturforsch. 1963. В. 18-а. № 2. S. 141.
11. Сирота Н.Н., Новиков В.В., Антюхов А.М. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 1. С. 96.
12. Богданов В.И., Векилов Ю.Х., Кадышев А.Е. и др. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 10. С. 3001.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.12

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НАД ТРИХЛОРИДОМ ТЕРБИЯ И СИСТЕМОЙ $\text{TbCl}_3\text{--DyCl}_3$

© 1999 г. И. В. Хасаншин, Л. С. Кудин, А. М. Погребной

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 26.05.98 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучен состав насыщенного пара над трихлоридом тербия и системой $\text{TbCl}_3\text{--DyCl}_3$ в интервале температур 890–1060 К. Обнаружены мономерные (TbCl_3) димерные (Tb_2Cl_6) и тримерные (Tb_3Cl_9) молекулы, а в случае системы $\text{TbCl}_3\text{--DyCl}_3$ – комплексные молекулы TbDyCl_6 . Определены парциальные давления компонентов пара и по методике II и III законов термодинамики рассчитаны энтальпии сублимации $\Delta_s H^\circ(298 \text{ К})$: 280 ± 5 (в виде мономерных), 347 ± 11 (димерных) и 394 ± 30 (тримерных молекул) и энтальпии образования газообразных молекул $\Delta_f H^\circ(298 \text{ К})$: -719 ± 5 (TbCl_3), -1652 ± 11 (Tb_2Cl_6), -2604 ± 30 (Tb_3Cl_9), -1654 ± 20 кДж/моль (TbDyCl_6). Заряженные компоненты пара представлены преимущественно отрицательными ионами:

Cl^- , TbCl_4^- , Tb_2Cl_7^- , TbDyCl_7^- , $\text{Tb}_3\text{Cl}_{10}^-$, $\text{Tb}_4\text{Cl}_{13}^-$ и $\text{Tb}_5\text{Cl}_{16}^-$. Изучены ионно-молекулярные равновесия, измерены константы равновесия и по III закону термодинамики определены энтальпии реакций, на основе которых рассчитаны энтальпии образования отрицательных ионов $\Delta_f H^\circ(298 \text{ К})$: -1247 ± 12 (TbCl_4^-), -2250 ± 30 (Tb_2Cl_7^-), -2242 ± 30 (TbDyCl_7^-), -3218 ± 40 ($\text{Tb}_3\text{Cl}_{10}^-$), -4255 ± 50 ($\text{Tb}_4\text{Cl}_{13}^-$), -5329 ± 60 кДж/моль ($\text{Tb}_5\text{Cl}_{16}^-$). Оценена величина сродства к электрону радикала TbCl_4 ($A_0 = 3.7 \pm 1 \text{ эВ}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведенные нами исследования трихлоридов диспрозия, гольмия и лютеция [1–3] указывают на заметную ассоциированность насыщенных паров над этими соединениями. В отличие от выполненных ранее исследований [4–6] нами во всех случаях, наряду с мономерными, были зарегистрированы ди-, три- и тетрамерные молекулы. Наиболее сложный состав пара отмечен у трихлорида лютеция, для которого идентифицированы ассоциаты вплоть до гексамеров. Обнаруженное явление ассоциированности пара, по-видимому, характерно для трихлоридов лантанидов. Поэтому естественно ожидать присутствия различных комплексных форм в насыщенных парах и для других лантанидов.

Ранее давление насыщенного пара над TbCl_3 было измерено авторами [4, 5, 7] с использованием интегральных методик (эффузионный метод [4, 7], метод точек кипения [5]). Что касается информации об ассоциированных и заряженных компонентах равновесного пара, то она отсутствует. Поэтому цель настоящей работы – получение информации о составе и парциальных давлениях компонентов насыщенного пара, уточнение энтальпии сублимации/испарения в виде мономерных молекул и определение отсутствующей термохимической информации для ассоциированных и ионизированных составляющих пара.

В работе использован стандартный метод высокотемпературной масс-спектрометрии, представляющий сочетание эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов ионизации. Эксперименты были проведены на магнитном масс-спектрометре МИ1201 ($\angle 90^\circ$, радиус кривизны 200 мм), переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований. Источник ионов позволял работать в стандартном режиме электронного удара (ЭУ) – при изучении нейтральных компонентов пара и в режиме термической ионизации (ТИ) – при исследовании заряженных составляющих пара. Более подробно методика эксперимента изложена в [1, 2].

Испарение препарата TbCl_3 марки “х. ч.” производилось из молибденовой эффузионной ячейки с отношением площади поперечного сечения ячейки к площади эффузионного отверстия (0.65 мм^2) ~ 400 . Препарат загружался в ячейку при атмосферном давлении и с целью удаления поглощенной влаги обезвоживался в вакууме ($\sim 0.1 \text{ Па}$) непосредственно в масс-спектрометре при $\sim 150^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нейтральные компоненты пара. В табл. 1 приведен полученный нами масс-спектр электронного удара TbCl_3 при двух значениях энергии ионизирующих электронов вместе с данными [8]. Как видно из табл. 1, наблюдается некоторое различие в относительных интенсивностях ионных токов Tb^+ и TbCl^+ . Более высокие интенсивности ионов в работе [8], на наш взгляд, могут быть обусловлены частичным восстановлением препарата. В отличие от [8], кроме ионов Tb^+ , TbCl^+ , TbCl_2^+ , TbCl_3^+ , нами зарегистрированы также более сложные ионы Tb_2Cl_3^+ , Tb_2Cl_4^+ , Tb_2Cl_5^+ и Tb_3Cl_8^+ .

В масс-спектре системы $\text{TbCl}_3\text{--DyCl}_3$ (табл. 1), кроме ионов, соответствующих индивидуальным компонентам, идентифицированы смешанные ионы TbDyCl_5^+ .

Для установления молекулярных предшественников зарегистрированных ионов были изучены кривые эффективности ионизации (КЭИ) и температурные зависимости ионных токов. Анализ форм КЭИ и энергий появления (AE) ионов (табл. 1), полученных методом линейной экстраполяции (последние хорошо согласуются с более точными данными [8]), свидетельствует о том, что ионы Tb^+ , TbCl^+ , TbCl_2^+ , TbCl_3^+ образуются из молекулы TbCl_3 . Одинаковые (в пределах погрешностей) наклоны температурных зависимостей ионных токов

$$\ln I_i = -10^3 A/T + B$$

(для TbCl_2^+ , Tb^+ , TbCl^+ , TbCl_3^+ и Tb_2Cl_5^+ значения $A = 27.71 \pm 0.44$, 27.05 ± 0.32 , 26.48 ± 0.61 , 27.47 ± 0.46 и 31.93 ± 0.97 , $B = 40.18 \pm 0.45$, 38.83 ± 0.32 ,

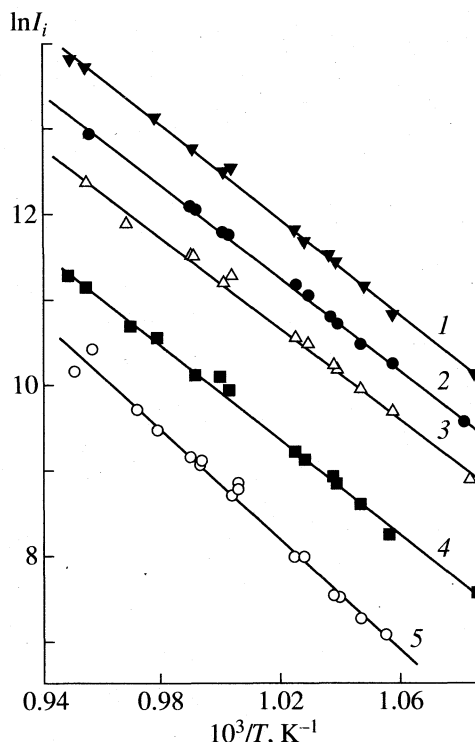


Рис. 1. Температурные зависимости ионных токов (ионизирующее напряжение 35 В): 1 – TbCl_2^+ , 2 – Tb^+ , 3 – TbCl^+ , 4 – TbCl_3^+ , 5 – Tb_2Cl_5^+ .

37.66 ± 0.62 , 37.36 ± 0.46 и 40.74 ± 0.97 соответственно) для перечисленных выше ионов (рис. 1) также указывают на их общий источник образования – молекулу TbCl_3 .

Как указывалось выше, нами впервые зарегистрированы ионы с двумя и тремя атомами тербия. Очевидно, что они являются продуктами иониза-

Таблица 1. Относительная интенсивность ионного тока в масс-спектрах электронного удара TbCl_3 , системы $\text{TbCl}_3\text{--DyCl}_3$ и энергии появления ионов (в скобках)

T, K	E, эВ	TbCl_3							
		Tb^+	TbCl^+	TbCl_2^+	TbCl_3^+	Tb_2Cl_3^+	Tb_2Cl_4^+	Tb_2Cl_5^+	Tb_3Cl_8^+
1047	40	29.1	15.2	100	12.2	0.01	0.15	5.5	0.01
1010	25	7.1	13.5	100	8.2		0.08	1.9	
		(21.5 ± 0.5)	(15.9 ± 0.5)	(12.3 ± 0.5)	(10.5 ± 0.5)			(12.6 ± 0.5)	
800 [8]	24	13.2	50.0	100	7.2				
		(20.83 ± 0.06)	(15.84 ± 0.07)	(12.25 ± 0.07)	(10.5 ± 0.08)				
$\text{TbCl}_3\text{--DyCl}_3$									
1104	35	Ln	Ln^+	LnCl^+	LnCl_2^+	LnCl_3^+	Ln_2Cl_5^+	TbDyCl_5^+	
		Tb	25.9	13.8	100	8.7	0.5	0.7	
		Dy	24.3	11.4	81.7	2.7	0.6		

Примечание. Шкала энергий ионизирующих электронов откалибрована по ртути. Энергии появления ионов даны в эВ.

Таблица 2. Результаты расчетов энтальпии сублимации ($\Delta_s H^\circ$ (298 K), кДж/моль) в виде моно-, ди- и тримерных молекул (n – число измерений)

Серия	n	II закон	III закон
$TbCl_3$			
1	10	269 ± 12	284 ± 8
2	10	270 ± 7	289 ± 8
3	12	267 ± 12	285 ± 8
4	9	282 ± 7	284 ± 8
5	19	285 ± 7	281 ± 8
[7]		308	276
[5]		302	259
			(271)
Tb_2Cl_6			
1	12	349 ± 17	344 ± 25
2	11	354 ± 15	348 ± 25
3	12	316 ± 33	344 ± 25
4	12	342 ± 19	345 ± 25
5	19	357 ± 30	342 ± 25
Tb_3Cl_9			
	2		394 ± 30

Примечание. Со знаком $\pm$ приведены предельные погрешности, включающие приборные погрешности (в температуре, в константе чувствительности прибора и др.), систематические погрешности в термодинамических функциях и статистические погрешности, соответствующие 95%-ному доверительному интервалу. Данные [5, 7] пересчитаны с использованием принятых в настоящей работе термодинамических функций. Значение в скобках рассчитано по величине давления пара $p = 3.4 \times 10^{-4}$ атм ($T = 1190$ K), приведенной в работе [4].

ции более сложных молекул. В частности, ионы $Tb_2Cl_3^+$, $Tb_2Cl_4^+$, $Tb_2Cl_5^+$ и $TbDyCl_5^+$ образуются в результате диссоциативной ионизации димерных (Tb_2Cl_6) и смешанных ($TbDyCl_6$) молекул, а ионы $Tb_3Cl_8^+$ – тримерных Tb_3Cl_9 молекул. Для $Tb_2Cl_5^+$ впервые определена энергия появления $\Delta E(Tb_2Cl_5^+/Tb_2Cl_6) = 12.6 \pm 0.5$ эВ.

Ионные компоненты пара. В масс-спектре термической ионизации в интервале температур 890–1060 K в насыщенном паре $TbCl_3$ идентифицированы отрицательные ионы Cl^- (1.2), $TbCl_4^-$ (100), $Tb_2Cl_7^-$ (10.5), $Tb_3Cl_{10}^-$ (2.5), $Tb_4Cl_{13}^-$ (0.9), $Tb_5Cl_{16}^-$ (0.4) с относительными интенсивностями ионных токов, приведенными в скобках ($T = 1051$ K). В спектре положительных ионов зарегистрированы интенсивные токи ионов щелочных металлов (M^+), содержащихся в препарате в виде примесей соединений щелочных металлов.

Положительные ионы Tb^+ и $TbCl^+$ зарегистрированы на пределе чувствительности прибора.

Энтальпии сублимации/испарения в форме мономерных и димерных молекул определены по второму закону термодинамики. С этой целью изучены температурные зависимости $\ln I_i$ ионов Tb^+ , $TbCl^+$, $TbCl_2^+$, $TbCl_3^+$, $Tb_2Cl_5^+$. Было проведено пять серий измерений (под серией понимаются измерения, выполненные при прохождении вверх и вниз по температурному интервалу). В качестве примера на рис. 1 приведены результаты одной из серий измерений. Отметим хорошую воспроизводимость (в пределах 20%) результатов измерений интенсивностей ионных токов как внутри серий, так и между отдельными сериями. Результаты расчетов энтальпии сублимации трихлорида тербия в виде мономерных и димерных молекул приведены в табл. 2.

Интенсивности ионных токов были пересчитаны в давление пара по стандартной масс-спектрометрической методике ЭУ (см., например [1, 9]). Константа чувствительности прибора была определена в отдельном эксперименте в ходе полного изотермического испарения навески серебра.

На основе полученных данных по давлению пара мономерных и димерных форм (табл. 3) был выполнен расчет $\Delta_s H^\circ(298$ K) по III закону термодинамики. Необходимые для вычислений термодинамические функции конденсированной фазы трихлорида тербия взяты из [11] как более поздние и более надежные, а термодинамические функции газообразных молекул $TbCl_3$ и Tb_2Cl_6 рассчитаны нами в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” (ЖРГО) на основе молекулярных постоянных, приведенных в примечании к табл. 4.

В табл. 2 результаты расчетов энтальпии сублимации трихлорида тербия по II и III законам термодинамики представлены вместе с данными [4, 5, 7], пересчитанными с использованием принятых в настоящей работе термодинамических функций. При этом результаты [5], полученные при более высоких температурах, были скорректированы с учетом выделения из общего давления пара вклада, соответствующего давлению димерных молекул, согласно нашим данным.

Как видно из табл. 2, величины энтальпий сублимации, полученные нами двумя независимыми методами, в пределах погрешностей согласуются между собой как внутри серий, так и между сериями. Что касается литературных данных, то такой согласованности нет – величины $\Delta_s H^\circ(TbCl_3, 298$ K), рассчитанные по II закону, заметно выше. В то же время все величины $\Delta_s H^\circ(TbCl_3, 298$ K), полученные по III закону, за исключением данных [5], не противоречат друг другу. В качестве рекомендованных приняты средневзвешенные

Таблица 3. Экспериментальные данные ($\ln p$ [атм]; T , К) для расчета энтальпии сублимации в виде моно-, ди- и тримерных молекул

Серия	$-\ln p (T, K)$
$TbCl_3$	
1	16.35(901), 15.81(918), 15.19(937), 14.64(957), 14.51(972), 14.23(977), 13.84(989), 13.71(997), 13.45(1005), 13.26(1013)
2	17.39(890), 15.50(950), 15.21(962), 15.15(963), 14.73(978), 14.33(986), 14.27(994), 13.86(1012), 13.66(1015), 13.49(1029)
3	16.17(908), 15.88(919), 14.82(948), 15.16(948), 14.64(963), 14.32(970), 14.49(971), 14.12(979), 14.12(984), 13.72(989), 13.77(994), 13.76(997)
4	15.97(919), 15.56(931), 15.35(933), 14.98(948), 14.88(951), 14.12(974), 14.07(977), 13.68(993), 13.28(1008)
5	15.46(923), 14.74(946), 14.42(956), 14.16(963), 14.11(964), 13.90(973), 13.77(976), 13.00(994), 13.08(998), 13.10(1000), 12.68(1010), 12.83(1011), 12.12(1016), 12.41(1023), 12.40(1033), 11.77(1044), 11.90(1048), 11.80(1054), 11.86(1060)
Tb_2Cl_6	
1	21.25(902), 20.96(914), 19.91(937), 20.09(937), 19.39(954), 18.99(975), 18.68(977), 18.53(983), 18.06(996), 17.76(1003), 17.77(1014), 17.72(1015)
2	21.81(902), 20.87(930), 19.86(949), 20.06(961), 19.79(962), 19.43(975), 18.79(987), 18.78(996), 18.39(1010), 17.91(1021), 17.65(1029)
3	20.44(917), 19.55(946), 19.81(947), 19.13(959), 19.43(962), 18.84(969), 19.18(972), 18.62(980), 18.70(984), 18.41(989), 18.14(997), 18.10(1005)
4	20.89(910), 21.32(908), 21.02(915), 20.28(931), 20.08(940), 19.56(951), 18.14(992), 17.88(1009), 18.31(997), 18.80(983), 19.81(946), 20.42(933)
5	20.74(913), 21.33(898), 18.62(973), 19.09(962), 19.52(948), 20.83(920), 19.33(956), 19.06(964), 18.62(977), 17.90(997), 17.52(1008), 17.49(1007), 17.43(1011), 16.18(1046), 17.14(1023), 16.89(1030), 16.65(1047), 16.44(1053), 16.51(1068)
Tb_3Cl_9	
	22.84(1047), 21.46(1114)

значения, полученные по результатам данной работы: $\Delta_s H^\circ(TbCl_3, 298 \text{ K}) = 280 \pm 5 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_s H^\circ(Tb_2Cl_6, 298 \text{ K}) = 347 \pm 11 \text{ кДж/моль}$.

На основе принятых величин энтальпий сублимации парциальные давления p (атм) мономерных и димерных молекул в интервале температур 890–1060 К ($T_m = 855 \text{ K}$ [11]) аппроксимированы уравнениями:

$$\ln p(TbCl_3) = -(26.89 \pm 0.60) \times 10^3/T + (13.86 \pm 1.49), \quad (1)$$

$$\ln p(Tb_2Cl_6) = -(29.54 \pm 0.84) \times 10^3/T + (11.03 \pm 1.76). \quad (2)$$

Со знаком “ $\pm$ ” приведена общая погрешность, учитывающая систематическую погрешность в константе чувствительности прибора, в сечении ионизации молекул $TbCl_3$ и Tb_2Cl_6 и статистическую погрешность.

На рис. 2 сопоставлены наши результаты с имеющимися литературными данными по давлению насыщенного пара $TbCl_3$. В пределах погрешностей экспериментальных методик можно

сделать вывод о взаимной согласованности результатов.

Измеренные интенсивности ионного тока $Tb_3Cl_9^+$ позволили провести оценку энтальпии сублимации в виде тримерных молекул по III закону термодинамики. Для трихлорида лютетия [2] величины энтальпии сублимации в виде тримерных молекул, определенные по II и по III законам термодинамики, хорошо согласуются между собой. Поэтому для оценки энтальпии сублимации трихлорида тербия соотношение $\Delta_s H^\circ(T, \text{димер})/\Delta_s H^\circ(T, \text{тример})$ для трихлорида лютетия перенесено на трихлорид тербия. Результаты расчета $\Delta_s H^\circ(Tb_3Cl_9, 298 \text{ K})$ представлены в табл. 2.

Энтальпии образования молекул. На основе полученных энтальпий сублимации и литературных данных по энтальпии образования трихлорида тербия в конденсированном состоянии $\Delta_f H^\circ(TbCl_3, \text{к}, 298 \text{ K}) = -999.4 \pm 1 \text{ кДж/моль}$ [16] вычислены стандартные энтальпии образования газообразных молекул $TbCl_3$, Tb_2Cl_6 и Tb_3Cl_9 , которые составили -719 ± 5 , -1652 ± 11 и $-2604 \pm 30 \text{ кДж/моль}$ соответственно. Величина $\Delta_f H^\circ(TbCl_3, \text{г}, 298 \text{ K})$ ранее была определена авторами работ [17, 18], в

Таблица 4. Термодинамические функции $-[G^\circ(T)-H^\circ(298)]/T(I)$ и $[H^\circ(T)-H^\circ(298)]/T(II)$, Дж/(моль К)

T, K	I		II		I		II		I		II	
	TbCl ₃		[TbCl ₃]		TbCl ₄ ⁻		DyCl ₄ ⁻					
800	395.92	50.99	218.41	118.40	435.24	65.80	436.61	65.73				
900	402.14	54.49	224.13	112.44	443.26	70.38	444.63	70.30				
1000	408.03	57.30	236.15	115.60	450.87	74.06	452.23	73.98				
1100	413.60	59.62	247.29	118.18	458.08	77.09	459.43	77.01				
1200	418.87	61.55	257.67	120.33	464.90	79.62	466.24	79.55				
	Tb ₂ Cl ₆		TbDyCl ₆		Tb ₂ Cl ₇ ⁻		Dy ₂ Cl ₇ ⁻					
800	639.32	111.75	643.84	111.70	675.06	123.50	679.65	118.78				
900	652.94	119.48	657.45	119.43	690.12	132.14	694.18	127.81				
1000	665.87	125.69	670.37	125.64	704.42	139.11	708.78	134.36				
1100	678.09	130.79	682.59	130.74	717.95	144.84	721.95	140.38				
1200	689.66	135.06	694.15	135.02	730.77	149.63	733.73	146.18				
	TbDyCl ₇ ⁻		Tb ₃ Cl ₁₀ ⁻		Tb ₄ Cl ₁₃ ⁻		Tb ₅ Cl ₁₆ ⁻					
800	677.36	121.14	878.61	177.74	1055.64	232.91	1211.89	288.09				
900	692.15	129.99	899.94	190.39	1082.06	249.51	1242.50	308.63				
1000	706.60	136.74	920.27	200.44	1107.49	262.70	1272.31	324.96				
1100	719.95	142.61	939.57	208.73	1131.84	273.57	1301.08	338.42				
1200	732.25	147.90	957.88	215.65	1155.09	282.66	1328.74	349.67				

Примечание. В расчетах термодинамических функций молекул и ионов использованы следующие молекулярные постоянные:

TbCl₃ (*D*_{3h}) [12], межъядерное расстояние $r(\text{Tb}-\text{Cl}) = 0.244$ нм [13], частоты колебаний (см⁻¹): 332, 70, 313 (2), 85 (2) [13];

Tb₂Cl₆ (*D*_{2h}), межъядерные расстояния: $r_{\text{т}}(\text{Tb}-\text{Cl}) = 0.244$, $r_{\text{б}}(\text{Tb}-\text{Cl}) = 0.262$ нм, $\angle(\text{Cl}_{\text{б}}-\text{Tb}-\text{Cl}_{\text{б}}) = 76^\circ$, $\angle(\text{Cl}_{\text{т}}-\text{Tb}-\text{Cl}_{\text{т}}) = 112^\circ$ (оценены по аналогии с молекулой Al₂Cl₆ [10]), частоты колебаний (см⁻¹): 373, 357, 339, 340, 279(2), 265, 259, 109, 103, 87, 78, 80, 54, 47, 36, 17, 9 (оценены в предположении постоянства отношения частот колебаний в молекулах AlCl₃ и Al₂Cl₆ [10], TbCl₃ и Tb₂Cl₆); индексы “т” и “б” относятся соответственно к концевой и мостиковой связям и атомам;

TbCl₄⁻ (*T*_d), межъядерное расстояние $r(\text{Tb}-\text{Cl}) = 0.244$ нм, частоты колебаний (см⁻¹): 369(3), 348, 78(2), 94(3) – оценка (в скобках приведено количество одинаковых частот);

DyCl₄⁻ (*T*_d), межъядерное расстояние $r(\text{Dy}-\text{Cl}) = 0.247$ нм, частоты колебаний (см⁻¹): 378(3), 364, 64(2), 94(3);

Tb₂Cl₇⁻ (*D*_{3d}), межъядерное расстояние $r(\text{Tb}-\text{Cl}) = 0.244$ нм, частоты колебаний (см⁻¹): 513, 387(4), 324(2), 140(3), 130(5), 71(3),

26(2). Оценка частот колебаний ионов TbCl₄⁻ и Tb₂Cl₇⁻ проведена по аналогии с Nd₂Cl₇⁻ (термодинамические функции рассчитаны с учетом заторможенного внутреннего вращения) [14];

Dy₂Cl₇⁻ (*D*_{3d}), межъядерное расстояние $r(\text{Dy}-\text{Cl}) = 0.247$ нм, частоты колебаний (см⁻¹): 486(2), 469(6), 121(2), 85(5), 71(3), 20(2).

Статистические веса основных электронных состояний для всех молекул и ионов приняты с учетом мультиплетности атомов Tb и Dy равными 6 и 5 [15] соответственно. Термодинамические функции молекул TbDyCl₆ и ионов TbDyCl₇⁻, Tb₃Cl₁₀⁻,

Tb₄Cl₁₃⁻ и Tb₅Cl₁₆⁻ оценены сравнительным методом на основе функции молекул Tb₂Cl₆, Dy₂Cl₆ [1] и ионов Cl⁻, TbCl₄⁻,

Tb₂Cl₇⁻, Dy₂Cl₇⁻. Погрешности приведенных энергий Гиббса оценены по методике, изложенной в [10] и составляют ±8

(TbCl₃), ±25 (Tb₂Cl₆, TbDyCl₆), ±15 (TbCl₄⁻), ±30 (Tb₂Cl₇⁻), ±40 (Tb₃Cl₁₀⁻), ±50 (Tb₄Cl₁₃⁻), ±60 (Tb₅Cl₁₆⁻) Дж/(моль К).

которых использовались методики, не связанные с измерением абсолютных значений давления пара TbCl_3 . В работе [17] для расчета $\Delta_f H^\circ(\text{TbCl}_3, \text{г}, 298 \text{ К})$ были использованы измеренные методом ЭУ энергии появления ионов Tb^+ из молекулы TbCl_3 . Полученное значение $(-692 \pm 4 \text{ кДж/моль})$ следует рассматривать как верхний предел в виду отсутствия измерений величин избыточных кинетических энергий продуктов ионизации. В работе [18] энтальпия образования TbCl_3 рассчитана на основе изучения равновесия обменной реакции:



Приведенная в [18] величина $\Delta_f H^\circ(\text{TbCl}_3, \text{г}, 298 \text{ К}) = -701 \pm 26$ близка к полученному нами значению. Однако из-за отсутствия экспериментальных значений констант равновесия реакции (3) и информации об использованных автором [18] для расчета термодинамических функций газообразных молекул и энтальпий образования участников реакций невозможно провести корректное сопоставление и дать обоснованную оценку надежности этой величины.

С целью определения энтальпии образования смешанных молекул TbDyCl_6 измерены константы равновесия реакций 1–3 (см. табл. 5) и по III закону термодинамики определены $\Delta_f H^\circ(298 \text{ К})$. Необходимые для расчета термодинамические функции газообразных молекул TbDyCl_6 оценены на основе термодинамических функций димерных молекул Tb_2Cl_6 и Dy_2Cl_6 [1] и приведены в табл. 4. Среднее значение энтальпии образования смешанных молекул составило $\Delta_f H^\circ(\text{TbDyCl}_6, \text{г}, 298 \text{ К}) = -1654 \pm 20 \text{ кДж/моль}$.

Энтальпии ионно-молекулярных реакций. С участием зарегистрированных в режиме ТИ ионов изучены различные ионно-молекулярные реакции (табл. 5).

В работе [19] было показано, что для использованной в работе конструкции источника не всегда удается добиться условий, гарантирующих регистрацию ионов Cl^- только из ячейки. В частности, при нарушении строгой соосности отверстий эффузионной ячейки и коллиматора, возможна регистрация ионов Cl^- , образующихся на наружной поверхности эффузионной ячейки. Поэтому для получения более надежных результатов нами не рассматривались ионно-молекулярные равновесия с участием иона Cl^- . В качестве стандарта, по отношению к которому определены энтальпии образования зарегистрированных ионов, выбран ион DyCl_4^- . С этой целью были проведены исследования системы $\text{TbCl}_3\text{--DyCl}_3$. Активности компонентов системы определены методом отношения давлений $p(\text{LnCl}_3)$ над системой и $p^\circ(\text{LnCl}_3)$ над индивидуальными соединениями трихлоридов тербия (уравнение (1)) и диспрозия [1]. Получен-

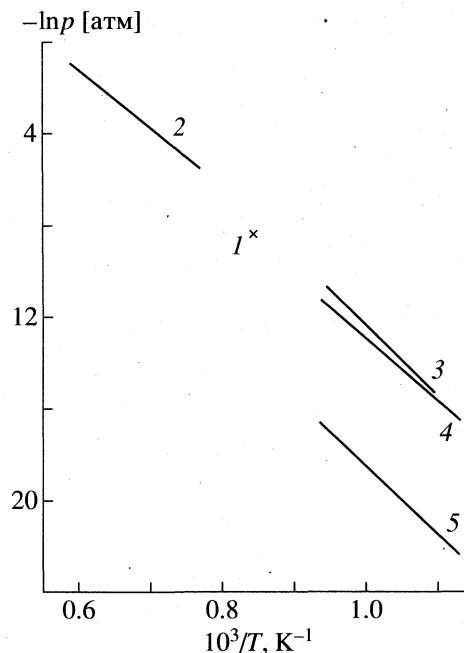


Рис. 2. Температурные зависимости давления пара над трихлоридом тербия по данным [4], [5] и [7] (1, 2 и 3 соответственно; 4 и 5 – давление мономера и димера (наши результаты)).

ные значения активностей составили $a(\text{TbCl}_3) = 0.39$, $a(\text{DyCl}_3) = 0.06$.

Экспериментальные данные и результаты расчетов энтальпий ионно-молекулярных реакций по III закону термодинамики представлены в табл. 5. Необходимые для вычислений термодинамические функции молекул DyCl_3 , Dy_2Cl_6 взяты из [1], а ионов Cl^- – из [10]. Функции остальных молекул и ионов рассчитаны нами в приближении ЖРГО на основе оцененных молекулярных постоянных и приведены в табл. 4.

Энтальпии образования ионов. Комбинацией энтальпий реакций (табл. 5) и энтальпий образования (кДж/моль) $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{г}, 298 \text{ К}) = 233.67 \pm 0.29$ [10], $\Delta_f H^\circ(\text{DyCl}_3, \text{г}, 298 \text{ К}) = -726 \pm 5$ [1], $\Delta_f H^\circ(\text{Dy}_2\text{Cl}_6, \text{г}, 298 \text{ К}) = -1664 \pm 12$ [1], $\Delta_f H^\circ(\text{DyCl}_4^-, \text{г}, 298 \text{ К}) = -1257 \pm 15$ [19] рассчитаны энтальпии образования ионов $\Delta_f H^\circ(298 \text{ К})$, кДж/моль: -1247 ± 12 (TbCl_4^-), -2250 ± 30 (Tb_2Cl_7^-), -2242 ± 30 (TbDyCl_7^-), -3218 ± 40 ($\text{Tb}_3\text{Cl}_{10}^-$), -4255 ± 50 ($\text{Tb}_4\text{Cl}_{13}^-$), -5329 ± 60 ($\text{Tb}_5\text{Cl}_{16}^-$).

Для радикала TbCl_4 на основе допущения $D_0[\text{M}_n\text{Cl}_{n+1}]/D_0[\text{M}_n\text{Cl}_n] = 1.2$ [20], где D_0 – энергия атомизации, М – редкоземельный элемент, оценены энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(\text{TbCl}_4, \text{г}, 298 \text{ К}) = -892 \pm 100 \text{ кДж/моль}$ и сродство к электрону $A_0(\text{TbCl}_4) = 3.7 \pm 1 \text{ эВ}$.

Таблица 5. Экспериментальные данные ($\ln K^\circ$, T К) и результаты расчета энтальпий реакций по III закону (кДж/моль)

№	Реакция	$\ln K^\circ (T, \text{К})$	$\Delta_r H^\circ (298 \text{ К})$
1	$\text{TbDyCl}_6 = \text{TbCl}_3 + \text{DyCl}_3$	-8.36(1047), -4.41(1104), -5.08(1104)	204 ± 27
2	$\text{TbDyCl}_6 + \text{TbCl}_4^- = \text{Tb}_2\text{Cl}_6 + \text{DyCl}_4^-$	0.09(1047), 0.50(1104), -0.56(1104)	-13 ± 39
3	$\text{TbDyCl}_6 + \text{DyCl}_4^- = \text{Dy}_2\text{Cl}_6 + \text{TbCl}_4^-$	-1.92(1047), -0.82(1104), 1.78(1104)	13 ± 39
4	$\text{TbCl}_4^- + \text{DyCl}_3 = \text{DyCl}_4^- + \text{TbCl}_3$	0.47(1050), 0.91(1092), 0.56(1103)	-3 ± 20
5	$\text{TbDyCl}_7^- = \text{TbCl}_3 + \text{DyCl}_4^-$	-10.28(1104)	266 ± 33
6	$\text{TbDyCl}_7^- + \text{TbCl}_3 = \text{Tb}_2\text{Cl}_6 + \text{DyCl}_4^-$	-4.74(1104)	50 ± 59
7	$\text{TbDyCl}_7^- = [\text{TbCl}_3] + \text{DyCl}_4^-$	0.24(1104)	-15 ± 32
8	$\text{Tb}_2\text{Cl}_7^- = \text{TbCl}_4^- + [\text{TbCl}_3]$	3.22(1022), 2.57(1029), 2.95(1046), 2.56(1047), 2.95(1046), 2.57(1051), 2.71(1049), 2.47(1032), 2.88(1053), 2.58(1057)	3 ± 32
9	$\text{Tb}_3\text{Cl}_{10}^- = \text{TbCl}_4^- + 2[\text{TbCl}_3]$	4.08(1029), 4.28(1047), 4.22(1051), 4.00(1032), 4.05(1043), 4.11(1053)	-28 ± 40
10	$\text{Tb}_3\text{Cl}_{10}^- = \text{Tb}_2\text{Cl}_7^- + [\text{TbCl}_3]$	1.51(1029), 1.72(1047), 1.64(1051), 1.53(1032), 1.24(1053)	31 ± 50
11	$\text{Tb}_4\text{Cl}_{13}^- = \text{TbCl}_4^- + 3[\text{TbCl}_3]$	5.51(1029), 6.69(1051), 5.45(1043), 6.12(1053)	10 ± 51
12	$\text{Tb}_4\text{Cl}_{13}^- = \text{Tb}_2\text{Cl}_7^- + 2[\text{TbCl}_3]$	2.94(1029), 4.55(1047), 4.11(1051), 3.25(1053)	3 ± 58
13	$\text{Tb}_4\text{Cl}_{13}^- = \text{Tb}_3\text{Cl}_{10}^- + [\text{TbCl}_3]$	1.43(1029), 2.83(1047), 2.47(1051), 1.40(1043), 2.01(1053)	36 ± 64
14	$\text{Tb}_5\text{Cl}_{16}^- = \text{TbCl}_4^- + 4[\text{TbCl}_3]$	6.39(1051)	86 ± 61
15	$\text{Tb}_5\text{Cl}_{16}^- = \text{Tb}_2\text{Cl}_7^- + 3[\text{TbCl}_3]$	3.82(1051)	82 ± 67
16	$\text{Tb}_5\text{Cl}_{16}^- = \text{Tb}_3\text{Cl}_{10}^- + 2[\text{TbCl}_3]$	2.18(1051)	114 ± 72
17	$\text{Tb}_5\text{Cl}_{16}^- = \text{Tb}_4\text{Cl}_{13}^- + [\text{TbCl}_3]$	1.09(1051)	69 ± 78
18	$\text{Tb}_3\text{Cl}_{10}^- = \text{TbCl}_4^- + \text{Tb}_2\text{Cl}_6$	-13.59(1029), -12.91(1047), -12.85(1051), -13.61(1032), -13.25(1043), -12.91(1053)	319 ± 49
19	$\text{Tb}_4\text{Cl}_{13}^- = \text{TbCl}_4^- + \text{TbCl}_3 + \text{Tb}_2\text{Cl}_6$	-24.84(1029), -23.43(1047), -23.48(1051), -23.99(1043), -11.61(1053)	622 ± 58
20	$\text{Tb}_4\text{Cl}_{13}^- = \text{Tb}_2\text{Cl}_7^- + \text{Tb}_2\text{Cl}_6$	-15.14(1029), -14.16(1047), -14.33(1051), -14.49(1053)	359 ± 63
21	$\text{Tb}_5\text{Cl}_{16}^- = \text{TbCl}_4^- + 2\text{Tb}_2\text{Cl}_6$	-27.74(1051)	780 ± 71
22	$\text{Tb}_5\text{Cl}_{16}^- = \text{Tb}_2\text{Cl}_7^- + [\text{TbCl}_3] + \text{Tb}_2\text{Cl}_6$	-13.25(1051)	465 ± 72
23	$\text{Tb}_5\text{Cl}_{16}^- = \text{Tb}_2\text{Cl}_7^- + \text{TbCl}_3 + \text{Tb}_2\text{Cl}_6$	39.25(1051)	148 ± 72
24	$\text{Tb}_5\text{Cl}_{16}^- = \text{Tb}_3\text{Cl}_{10}^- + \text{Tb}_2\text{Cl}_6$	-14.89(1051)	462 ± 76
25	$\text{Tb}_5\text{Cl}_{16}^- = \text{TbCl}_4^- + \text{Tb}_2\text{Cl}_6 + 2[\text{TbCl}_3]$	-10.67(1051)	423 ± 66

Примечание. Квадратными скобками обозначено конденсированное состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов А.Ю., Бутман М.Ф., Кудин Л.С. и др. // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 5. С. 731.
2. Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu. et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1997. V. 11. P. 1536.
3. Кузнецов А.Ю., Кудин Л.С., Погребной А.М. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 540.
4. Moriarty J.L. // J. Chem. Eng. Data. 1963. V. 8. № 3. P. 422.
5. Дудчик Г.П., Полячонок О.Г., Новиков Г.И. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 2145.
6. Евсеева Г.В., Зенкевич Л.В. Определение давления пара хлористого диспрозия. М., 1979. 28 с. – Деп. в ВИНТИ № 2265-79.
7. Myers C.E., Hannay M.Y. // J. Less-Common Metals. 1980. V. 70. № 1. P. 15.
8. Евдокимов В.И., Балувев А.В., Сапегин А.М. Масс-спектрометрическое исследование термохимических свойств хлоридов редкоземельных элементов. Отчет. № Гос. регистрации 80072637. ИНХП АН СССР. Черноголовка, 1984. 63 с.
9. Inghram M.G., Heyden R.J., Hess D.L. // NBS Circ. 1953. P. 522.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Спр. изд. в 4-х т. 3-е изд., перераб. и расшир. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
11. Иориш В.С. Термодинамические функции трихлорида тербия в конденсированном состоянии. ИВТАНТЕРМО-96. Банк данных. М., 1996.
12. Myers C.E., Graves D.T. // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 4. P. 436.
13. Засорин Е.З. Молекулярная структура ряда простых неорганических соединений по данным высокотемпературной газовой электронографии: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1990. 37 с.
14. Кудин Л.С., Погребной А.М., Бурдуковская Г.Г. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 908.
15. Martin W.E., Zalubas R., Hagan L. Atomic energy levels. The rare-earth elements. NSRDS NBS60. National Bureau of Standards. Washington, 1978. P. 411.
16. Глушко В.П. Термические константы веществ. Вып. 8. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1978.
17. Сапегин А.М., Балувев А.В., Чаркин О.П. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 2. С. 318.
18. Червонный А.Д. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 4. С. 1144.
19. Погребной А.М., Кудин Л.С., Кузнецов А.Ю. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1009.
20. Краснов К.С. // Там же. 1977. Т. 55. № 12. С. 3027.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.233

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ АККОМОДАЦИИ В СИСТЕМЕ ГАЗ–МЕТАЛЛ НА БАРИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВОДОРОДА

© 1999 г. Н. Х. Зимина

Московский государственный университет путей сообщения (МИИТ)

Поступила в редакцию 09.07.98 г.

Рассмотрены основные результаты исследований теплопроводности нормального водорода выше атмосферного давления в интервале 0–1000°C с точки зрения влияния термической аккомодации (ТА) – неполного молекулярного энергообмена в системе газ–твердое тело – на достоверность полученных данных. В зависимости от интервала давлений они разделены на две группы, условно названные “короткими” и “длинными” изотермами.

Показана особая роль эффекта пленки (ЭП) – ТА для умеренно плотных газов при изучении барических зависимостей теплопроводности λ . Установлено, что “короткие” изотермы находятся полностью в области влияния ЭП. Обоснован вывод о том, что анализ “длинных” изотерм позволяет восстановить реальный ход зависимостей теплопроводности от давления. Подтвержден вывод о необходимости пересмотра значений теплопроводности в пределе нулевой плотности λ_0 , полученных без оценки ЭП. Представлены скорректированные значения λ_0^k .

Настоящая работа посвящена подробному рассмотрению действия термической аккомодации (ТА) – неполного молекулярного энергообмена в системе газ–твердое тело – на исследования теплопроводности водорода для давлений выше 0.1 МПа от 0 до 1000°C, где обычно не допускали возможности ее существования. Ошибочность такого представления для основных технически важных газов была многократно показана ранее, например в [1]. Такой вид ТА получил название эффекта пленки (ЭП).

В этой статье обоснованы предложенные в [2] на базе новой корреляции данных обобщенные величины $\lambda_{об}$ для атмосферного давления в диапазоне 0–1000°C. Главным в новом подходе является восстановление неискаженного в начальной части воздействием ЭП хода зависимости теплопроводности от давления $\lambda = f(p)$. Особое значение приобретает определение верхних границ влияния ЭП ($p_{гп}$) и области постоянства λ ($p_{п}$). Они играют решающую роль при установлении действительной барической зависимости теплопроводности. Области постоянства соответствует величина λ_c , практически совпадающая с теплопроводностью в пределе нулевой плотности (λ_0). Реальный ход $\lambda = f(p)$ дает возможность определить достоверное значение λ_0 в отличие от обычной экстраполяции, применяемой в зарубежных работах и включающей измеренные величины λ_n , на которые оказывает влияние ЭП. Надежное определе-

ние значения λ_0^k позволяет считать его равным λ при 0.1 МПа.

Таким образом, удастся определить достоверную величину теплопроводности в реперной точке (300 К, 0.1 МПа), что невозможно, как было показано ранее для газов различной структуры в [1, 2], сделать непосредственно опытным путем вследствие влияния ЭП. Восстановление реального хода изотермических зависимостей теплопроводности от давления возможно только при наличии большого количества данных. Они должны быть достаточно многочисленными для областей 1 (где есть влияние ЭП) и 2 (где его нет). К сожалению, они, как правило, отсутствуют. Недостаточность экспериментальных точек, ограничение их определенным интервалом, например, начальной частью зависимости $\lambda = f(p)$, как в большинстве работ, выполненных по методу нестационарно нагретой нити (н. н. н.), большой шаг измерений по давлениям, осложняют воспроизведение реального хода зависимости $\lambda = f(p)$. Отсюда следует необходимость тщательного сравнительного анализа максимального числа изотерм $\lambda = f(p)$ для одной и той же температуры, полученных в работах разных авторов.

Основные исследования теплопроводности водорода [3–12] представлены в табл. 1 и 2. В табл. 1 указаны методы, параметры изучения λ и характеристика установок. В табл. 2 приведены интервалы давлений для каждой исследованной изотермы работ [3–12], экспериментальные границы

влияния ЭП ($p_{гр}$); предельные минимальные значения верхней границы (p_n) области постоянства по теории соответственных состояний (ТСС) [13]; измеренные величины (λ_n) при атмосферном давлении; авторские значения теплопроводности в пределе нулевой плотности (λ_0); величины теплопроводности в пределе нулевой плотности, определенные благодаря коррекции, проведенной в настоящей работе и в [1, 2] (λ_0^k), а также обобщенные значения λ_0^k в пределе нулевой плотности ($\lambda_{об}$), предлагаемые в [2] для атмосферного давления. Значения λ_c должны совпадать с λ_0^k и $\lambda_{об}$.

Расхождения λ_0^k и λ_c для ряда температур указывают, что ограниченное число точек зависимости $\lambda = f(p)$ не дает достаточно точно определить λ_c .

Все исследования (табл. 2) могут быть разделены на две части: одна содержит измерения в широкой области давлений (от 0.1 до 14–100 МПа), назовем их “длинными” изотермами, вторая – в узком диапазоне давлений (от 0.1 до 10 МПа), их определим как “короткие” изотермы. К первой части можно отнести работы [3–8, 11], выполненные методами коаксиальных цилиндров (к. ц.) и регулярного теплового режима (р. т. р.), ко второй – данные авторов [9, 10, 12], использующих метод н. н. н. Остановимся подробнее на каждом экспериментальном исследовании.

В работе [3] методом к. ц. изучена единственная зависимость $\lambda = f(p)$ при 316 К. Она может быть отнесена к “длинным” изотермам и хорошо иллюстрирует определение λ_0^k по новому подходу. Эта изотерма представлена на рис. 1. Хорошо видны две области: влияния ЭП и его отсутствия. Пунктиром обозначена область постоянства λ . Значение $p_n = 8$ МПа определено по ТСС [13]. Из экспериментальных данных видно, что $p_{гр}$ несколько больше (12 МПа). Значение λ_c для второй области, соответствующее границе постоянства p_n , равное 206 (мВт/(м К)), совпадает с λ_0^k . Таким образом, по нему становится возможным определение λ_0^k как точки пересечения монотонного хода $\lambda = f(p)$ во второй области и $\lambda = \text{const}$. Так как, согласно ТСС, p_n – минимальное значение, то оно уточняется непосредственно из хода экспериментальной зависимости $\lambda = f(p)$. Значение $\lambda_0^k = 206$ мВт/(м К) для 316 К соответствует величине 199 мВт/(м К) для 300 К.

Необходимо отметить, что для метода к. ц. при небольшой ширине зазоров (0.2 мм [3, 8] и 0.25 мм [6]) очень велико проявление ЭП. В этом методе неполный молекулярный обмен происходит на двух значительных по площади поверхностях ци-

Таблица 1. Характеристики установок для исследования зависимости теплопроводности нормального водорода от давления

Метод	T, К	p, МПа	d	δ	Материал	Литература
I	316	0.1–20.67		0.2	сталь	[3]
I	358–523	0.1–14.48	22.9	3.85	Ag	[4]
II	20–77	0.1–50.0	14.83	0.62	Pb	[5]
	78–294		10.65	0.82	Cu	
II	371–1075	0.1–50.0	10.65	0.82	Cu	[6]
I	275–348	0.1–66.91	18.9	0.25	нерж. сталь	[7]
I	298–831	0.1–10.0	20.0	0.20	Ag	[8]
III	308	2.0–9.17	7.78	–	Pt	[9]
III	311–385	1.9–23.47	7.00	–	Pt	[10]
III	78–314	1.0–70.00	12.70	–	Pt	[11]
III	308–428	2.0–10.00	7.00	–	Pt	[12]

Обозначения: I – метод коаксиальных цилиндров, II – регулярного теплового режима, III – нестационарно нагретой нити; d – диаметр нити, мкм (в методах I и II) или диаметр внутреннего цилиндра, мм (в методе III); δ – зазор между цилиндрами.

линдров, что увеличивает рассматриваемый эффект и приводит к заметному искажению начальной части зависимости $\lambda = f(p)$.

В [4] исследовался относительно небольшой (~150 К) интервал средних температур. Следует отметить определенную тенденцию, которая проявляется и во многих более поздних исследованиях.

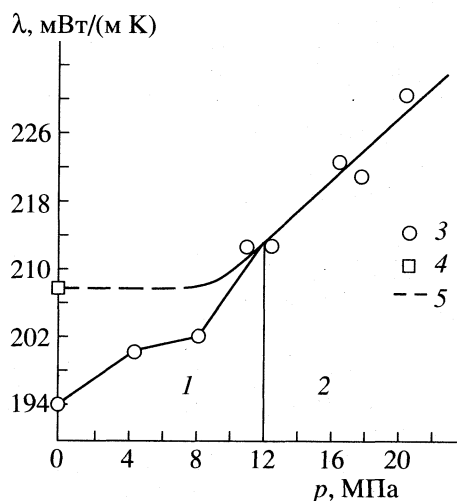


Рис. 1. Зависимость теплопроводности нормального водорода от давления при 316 К по экспериментальным данным [3]; 1 – область влияния ЭП, 2 – область влияния давления, 3 – данные [3], 4 – значение λ_0^k , полученное экстраполяцией по предлагаемому в настоящей работе ходу зависимости 5.

Таблица 2. Зависимость теплопроводности нормального водорода (мВт/(м К)) от давления (МПа) по результатам разных авторов

T, K	p	p_n	$p_{гр}$	$P_{пр}$ (по ТСС)	λ_n	λ_0	λ_0^k	$\lambda_{об}$	$\Delta\lambda, \%$
данные [3]									
316	0.1–20.67	8	12	8.0	193.9	194	208	206	5.83
данные [4]									
358	0.1–14.48	14	14	9.2	208.1	208	223	225	5.76
423	0.1–8.01	>8	>8	10.9	241.0	241	254	253	4.74
523	0.1	–	–	13.4	275.8	–	–	294	–
данные [5]									
273	0.1–48.9	8	20	7.0	169.4	169	183	186	3.8
274	0.1–29.7	8	20	7.0	170.4	170	183	187	3.7
294	0.1–29.2	10	20	7.6	185.7	186	192	196	4
данные [6]									
371	0.1–20	–	>20	9.5	213.5	213	–	230	7.4
375	0.1–50	–	>20	9.6	209.3	209	–	232	9.9
469	0.1–19.2	–	>20	12.0	254.6	255	–	272	6.25
497	0.1–50.4	–	>20	12.8	253.5	254	–	284	10.6
613	0.1–50.3	–	>20	15.8	295.2	295	–	329	10.3
723	0.1–49.0	–	>20	18.6	334.1	334	–	369	9.48
879	0.1–50.0	–	>20	22.6	387.3	387	–	424	8.73
1075	0.1–49.0	–	>20	27.6	455.5	455	–	491	7.33
данные [7]									
275	0.14–31.01	8	14	7.1	169.6	170	190	187	9.09
298	3.58–66.44	10	14	7.7	180.9	–	198	198	8.59
323	7.36–56.91	14	18	8.3	192.6	–	210	209	7.66
348	0.12–62.09	20	24	8.9	204.7	205	220	220	6.82
данные [8]									
298	0.1–10.0	–	–	7.66	190.7	181	–	198	8.59
303	0.1–80	–	–	7.79	191.10	181.6	–	201	9.45
358	0.1–10.0	–	–	9.20	216.9	209	–	225	7.11
365	0.1–10.0	–	–	9.38	218.9	211	–	228	7.46
422	0.1–10.0	–	–	10.85	243.0	236	–	252	6.35
485	0.1–10.0	–	–	12.46	267.5	262	–	279	6.09
555	0.1–10.0	–	–	14.26	294.1	289	–	306	5.55
635	0.1–10.0	–	–	16.32	321.6	319	–	337	5.34
645	0.1–10.0	–	–	16.58	327.5	323	–	341	5.28
731	0.1–10.0	–	–	18.79	357.4	354	–	372	4.84
831	0.1–10.0	–	–	21.36	398.1	392	–	408	3.92
данные [9]									
308	2.0–92.0	–	–	7.92	–	192	199	203	5.42
данные [10]									
311	1.9–22.0	12	14	7.99	–	192	201	203	5.4
343	2.0–20.3	16	20	8.82	–	207	219	218	5.0
385	2.0–23.5	20	24	9.89	–	225	238	236	4.7
данные [11]									
300	4.11–70.0	17	20	7.71	–	186	199	199	2.6
308	2.49–9.40	~9	>9	7.92	–	194	200	203	3.5
данные [12]									
337	1.98–8.65	~9	>9	8.69	–	209	214	215	4.6
379	3.13–8.03	>8	>8	9.74	–	227	>23	234	3.00
428	3.73–9.89	~10	>10	11.00	–	245	253	–	3.92

Примечание. Приведены теплопроводности: λ_n – измеренные значения при 0.1 МПа, λ_0 – полученные авторами указанных работ экстраполяцией к $p = 0$, λ_0^k – скорректированные нами значения, $\lambda_{об}$ – обобщенные величины, $\Delta\lambda = (\lambda_{об} - \lambda_0)/\lambda_{об}$. Представлены результаты только для $T > 273 K$. По данным [6] установить p_n и $p_{гр}$ нельзя, так как в интервале 20–30 МПа нет значений λ . В [8] даны величины λ_n при 10 МПа, значения λ_0 получены интерполяцией данных для 0.1 МПа и равных температур в интервале 273–873 К к температурам измерения λ при 10 МПа.

Измерения начинаются с 0.1 МПа и охватывают в основном начальную часть зависимости $\lambda = f(p)$ до 8–10 МПа, а затем прекращаются. Действительно, с повышением температуры диапазон изучения $\lambda = f(p)$ в [4] сужается от 14.5 до 8 МПа. При самой высокой температуре (523 К) зависимость не представлена, а дана только одна экспериментальная точка при 0.1 МПа. Видимо, это обусловлено изменением хода $\lambda = f(p)$ под влиянием ЭП. Исследователи стремятся выбрать наиболее “благоприятный” монотонный участок для экстраполяции на $p = 0$ или $p = 0$ при определении λ_0 . Отсюда очевидна причина ограничения области измерений, приводящая к “коротким” изотермам.

Зависимости $\lambda = f(p)$ представлены на рис. 2. Для 423 К зависимость λ от p относится именно к “коротким” изотермам и фактически передает барическую зависимость теплопроводности только в области аномалии. Для “коротких” изотерм верхняя граница влияния ЭП чаще всего совпадает с последней экспериментальной точкой. Этого недостаточно для получения достоверных значений λ при 0.1 МПа. Необходима полная зависимость теплопроводности от давления, включающая обязательно область 2 – монотонного хода. Тогда можно восстановить на месте аномалий в $\lambda = f(p)$ область постоянства λ_c и определить величину λ_0^k , равную λ при атмосферном давлении.

В [4] больше всего экспериментальных точек содержит изотерма при 358 К. Есть все основания полагать, что это лишь первая область – влияния ЭП. Последнее измерение λ при 14.5 МПа для 358 К можно с полным основанием отнести к границе области постоянства $p_{\text{п}}$. Тогда $\lambda_0^k = 223$ мВт/(м К), что соответствует 197 мВт/(м К) для 300 К. Очень заметное проявление ЭП отмечается в работах, использующих не только метод к. ц. [3, 4 и 7, 8] (последние будут рассмотрены ниже), но и метод р. т. р. В методе р. т. р. установка также содержит коаксиальные цилиндры, но зазор, как правило, больше чем в методике к. ц. и применяется материал с меньшей молярной массой, что несколько снижает ЭП.

Работы [5, 6] являются фундаментальными исследованиями теплопроводности водорода, так как охватывают наиболее широкую область параметров по сравнению с другими исследованиями и содержат максимальное число экспериментальных точек (табл. 1, 2). Однако использование этого богатого материала встречает трудности.

В настоящей работе не рассматриваются измерения [5] ниже 273 К. Основное внимание уделено изотермам в интервале 273–474 К, где наиболее четко проявляется действие ЭП и давления. Они содержат большое число экспериментальных точек. С ростом температуры эффект давле-

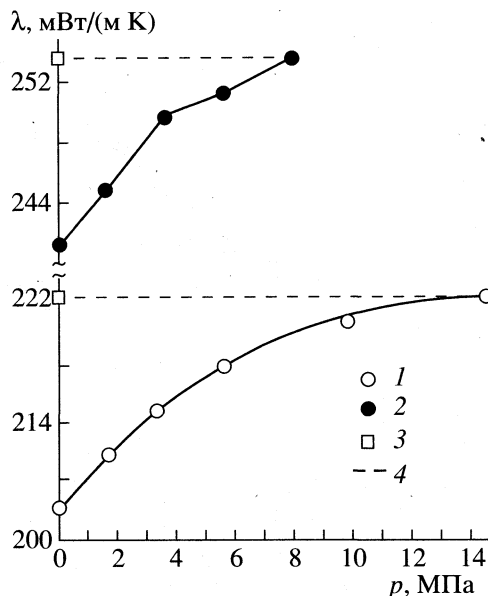


Рис. 2. Зависимости теплопроводности нормального водорода от давления; 1 – экспериментальные данные [4] для 358 К, 2 – данные [4] для 423 К, 3 – значение λ_0^k , полученное экстраполяцией по предлагаемому в настоящей работе ходу зависимости 4.

ния уменьшается. Это, видимо, послужило причиной резкого увеличения шага измерений и сокращения числа экспериментальных точек в [6].

Сравнение результатов [5] с данными [7, 8] приводит к выводу, что значения λ в [5] систематически занижены не только в первой, но и во второй областях. На рис. 3 показан ход зависимости $\lambda = f(p)$ при 274 К [5] и при 275 К [7]. Различие величин λ во второй области (монотонного хода) достигает 6%. К сожалению, провести коррекцию данных [5, 6] нельзя, так как они относятся к “длинным” изотермам, у которых шаг велик, что не позволит восстановить достоверный ход в начальной части зависимости. Наличие ошибки, из-за которой данные оказываются систематически ниже, подтверждается сопоставлением их с результатами [8]. Это особенно существенно, так как только в указанных работах приведены результаты в области больших давлений и высоких температур. В работе [8] получены температурные и барические зависимости теплопроводности нормального водорода (значения λ при 30°C и давлениях от 0.1 до 80 МПа с шагом 1–10 МПа; при 10 МПа для 25, 85, 92, 149, 212, 282, 362, 372, 458, 558°C, а также величины λ для ровных температур в интервале от 273 до 873 К с шагом 100 К при 0.1 МПа). Температурная зависимость при 0.1 МПа линейна и при 300 К приводит к величине $\lambda_0 = 182$ мВт/(м К) которая, как было показано в [2], значительно занижена. Действительно, в [8] использованы серебряные цилиндры с зазором

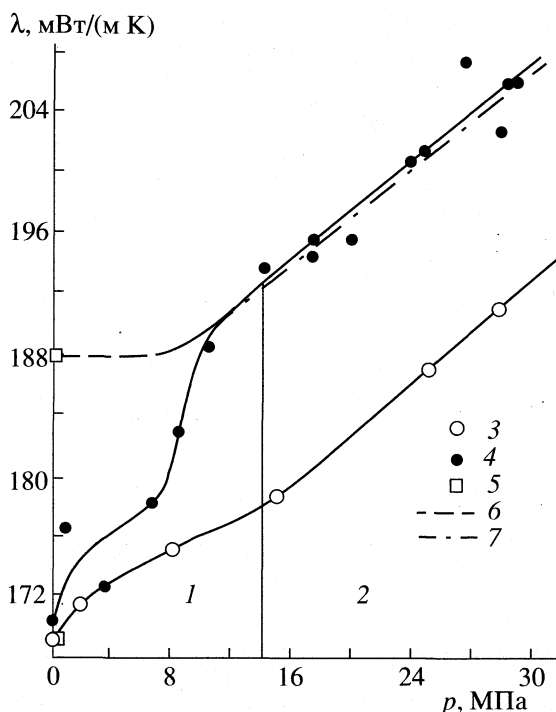


Рис. 3. Зависимости теплопроводности нормального водорода от давления по экспериментальным данным [5] для 274 К и [7] для 275 К; 1 – область влияния ЭП, 2 – область влияния давления, 3 – данные [5], 4 – данные [7], 5 – значение λ_0^k , полученное экстраполяцией по предлагаемому в настоящей работе ходу зависимости 6, 7 – параллельный перенос $\lambda = f(p)$ по данным [5] на зависимость по [7].

0.25 мм, что должно было для самого легкого газа (водорода) привести к наиболее сильному проявлению ЭП, расширению его влияния и резкому снижению измеренных значений λ по сравнению с действительными. Согласно ТСС, область постоянства

$$p_{\Pi} \geq \frac{2}{3} p_{\text{кр}} T/T_{\text{кр}},$$

где $p_{\text{кр}}$ – критическое давление, $T_{\text{кр}}$ – критическая температура. Для нормального водорода $p_{\text{кр}} = 1.28$ МПа, $T_{\text{кр}} = 33.25$ К. Область постоянства от 300 до 873 К должна быть не меньше диапазона от 8 до 22 МПа. Для другого легкого газа – гелия – эта область при 300 К простирается до 14 МПа.

Можно ожидать, что для водорода она еще шире и, видимо, достигает 20 МПа. Поэтому в экспериментальных значениях λ до 20 МПа проявляется ЭП, и они не могут привести к достоверным данным при 0.1 МПа, соответствующим области постоянства значений λ . Получить их можно только на основе анализа “длинных” экспериментальных изотерм, снятых в широком диапазоне давлений с малым шагом. “Короткие” изотермы работ

[4, 9, 10, 12] находятся в области действия ЭП и служат ориентирами для границ постоянства ($p_{\text{гр}}$) и начала влияния только эффекта давления. Большинство “коротких” изотерм получено методом н. н. н. Им проведены все основные прецизионные исследования последних лет. Измерения λ делались в узком диапазоне средних температур (300–450 К) в области давлений от 0.1–4 до 9–10 МПа. Точность измерений, указываемая авторами, достигает 0.3–0.5%.

Исследования [4, 7, 9–12] рассмотрены ранее в работе [14], где была проведена первоначальная коррекция на ЭП. В настоящей работе эти результаты уточнены и дополнены анализом исследований [3, 5, 6, 8].

Остановимся еще раз на работах, где приводятся “длинные” [11] и “короткие” [12] изотермы, а затем вновь перейдем к [5, 6, 8]. Среди исследований, проведенных методом н. н. н., работа [11] особенно интересна. В ней область изучения $\lambda = f(p)$ простирается до 70 МПа для 300 К и содержит большое количество экспериментальных точек. Это дает возможность проследить влияние ЭП и эффекта давления, а также установить пределы области постоянства λ . Работа [11] позволяет объяснить неправомерность линейной экстраполяции с больших давлений, использованной в [8] при 303 К. Определенные таким образом λ_0 оказываются сильно заниженными. В [8] шаг измерений очень велик (10 МПа для 303 К). Поэтому особенности начальной части зависимости $\lambda = f(p)$, ее “ступенчатый” характер остаются незамеченными. В [11], как показывает внимательное рассмотрение рис. 4, экстраполяция на $p = 0$ согласно линейному ходу $\lambda = f(p)$ с высоких давлений до 20 МПа приводит к исключительно низкой величине λ_0 . Экспериментальные точки начальной части оказываются выше линейной зависимости, и возникает противоречие. Если линейный ход $\lambda = f(p)$ справедлив, тогда как объяснить более высокие экспериментальные значения λ в начальной части. ЭП должен снизить эти величины λ . Но если учесть, что до ~10 МПа значение λ должно сохранять постоянство, а затем слабо расти в области совместного влияния ЭП и давления до момента полного исчезновения ЭП (20 МПа при 300 К) и существования только эффекта давления, то все становится ясно. Экспериментальные точки начальной части, расположенные выше линейной зависимости, обоснованно можно считать постоянными значениями λ , сниженными за счет ЭП. Ступенчатый ход отражает его влияние и изменение состояния поверхности, которое определяется значением эффективного коэффициента термической аккомодации (КТА). Это наглядно проявляется в [12], где исследуется только область влияния ЭП. Зависимости $\lambda = f(p)$ в этой области названы ранее “короткими” изотермами. Авторы [12] ограничиваются узким диапазоном

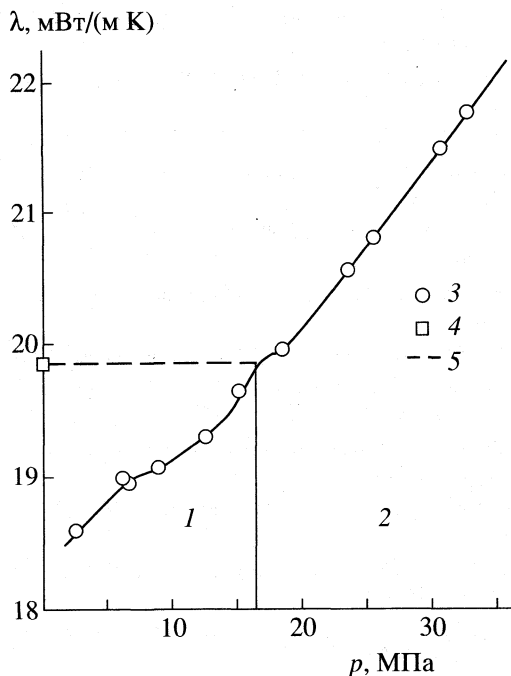


Рис. 4. Зависимость теплопроводности нормального водорода от давления при 300 К по экспериментальным данным [11]; 1 – область влияния ЭП, 2 – область влияния давления, 3 – данные [11], 4 – значение λ_0^k , полученное экстраполяцией по предлагаемому в настоящей работе ходу зависимости 5.

относительно монотонного участка зависимости $\lambda = f(p)$. Они начинают измерения не с 0.1 МПа, а сдвигают их по мере роста T в область больших давлений (3–4 МПа) и заканчивают при ~10 МПа. Это, безусловно, связано с изменением хода $\lambda = f(p)$ ниже и выше указанных границ p и стремлением

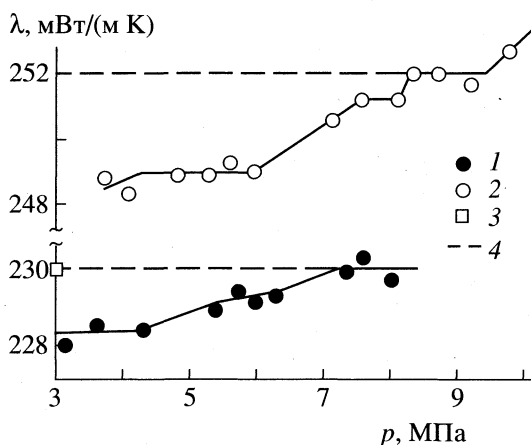


Рис. 5. Зависимости теплопроводности нормального водорода от давления по экспериментальным данным [12] для 379 (1) и 428 К (2); 3 – значение λ_0^k , полученное экстраполяцией по предлагаемому в настоящей работе ходу 4.

ограничиться участком плавной зависимости. Сопоставляя небольшой диапазон давлений в [12] с “длинными” изотермами, можно прийти к выводу, что он соответствует области постоянства λ , искаженной влиянием ЭП.

На рис. 5 представлены две зависимости $\lambda = f(p)$ по данным [12] для 379 и 428 К. Их последняя экспериментальная точка может служить достаточно достоверно границей действия ЭП ($p_{\text{гр}}$) и соответствовать с точностью 1.5–2% значению λ_c для области постоянства, т.е. λ_0^k . Из рис. 5 видно, что величина λ_0^k для 379 К должна быть выше. То же, но в меньшей степени, относится к другим изотермам [12].

На рис. 6 приведены температурные зависимости теплопроводности нормального водорода по данным [4–8] при 0.1 МПа в интервале 0–650°C. Видно, что результаты [5, 6] оказываются наиболее низкими. Можно предположить наличие большой систематической ошибки в [5, 6], существующей помимо влияния ЭП, причина которой пока не ясна. Подтверждением служит практически полное (при “параллельном” переносе) совпадение хода зависимостей $\lambda = f(p)$ по данным [5] и [7] для ~275 К в области 2, начиная с 15 МПа (рис. 3).

На рис. 6 приведены также значения теплопроводности для 10 МПа [8] (к сожалению, в [8] нет значений λ для 20 МПа, кроме одного при 303 К), которые выше, чем для атмосферного давления. Область влияния ЭП для водорода, безусловно, шире и действительные величины λ для 0.1 МПа должны быть выше, чем при 10 МПа. На рис. 6 представлены также скорректированные значения λ_0^k по данным [4, 7] и предлагаемые в [2] на

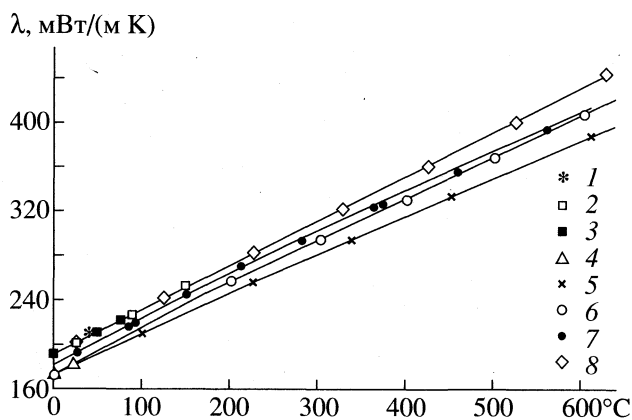


Рис. 6. Зависимости теплопроводности нормального водорода от температуры по экспериментальным данным разных авторов, скорректированные на ЭП: 1 – [3], 2 – [4], 3 – [7], 4 – [5], 5 – [6], 6 и 7 – [8] при 0.1 и 10 МПа соответственно, 8 – обобщенные данные [2].

основе проведенной новой корреляции значения $\lambda_{об}$. Скорректированные на ЭП представленные в табл. 2 результаты разных авторов хорошо согласуются между собой и подтверждают справедливость наших выводов.

Таким образом, непосредственные экспериментальные измерения и теоретические расчеты не могут дать надежных значений теплопроводности при 0.1 МПа и достоверный ход барических зависимостей $\lambda = f(p)$ для такого газа как нормальный водород. Новый подход, основанный на оценке влияния ЭП помогает преодолеть кризис в исследовании этого свойства и получить достаточно достоверные, согласованные в пределах 2%, величины теплопроводности нормального водорода в широком области температур и давлений.

Данная работа выполнена при поддержке внебюджетного фонда НИОКР МПС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зимина Н.Х., Климова Т.Ф., Кузьмина Е.В. // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: Изд-во стандартов, 1992. № 3. С. 56.
2. Зимина Н.Х., Смыгалина Л.П., Зимин В.В. // Журн. физ. химии. В печати.
3. Lenoir J.M., Comings E.W. // Chem. Eng. Progress. 1951. V. 47. P. 223.
4. Keyes F.Y. // Trans ASME. 1954. V. 76. № 5. P. 809.
5. Голубев И.Ф., Кальсина М.В. // Газовая пром-сть. 1964. № 9. С. 41.
6. Голубев И.Ф. // Справочник азотчика. Т. 1. М.: Химия, 1967.
7. Hamrin C.E., Thodos G. // Physica. 1966. V. 32. № 5. P. 918.
8. Le Neindre B. Ph.D. Thesis Paris University, 1969.
9. Assael M.J., Wakeham W.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. № 3. P. 697.
10. Clifford A.A., Gray P., Johns A.I. et al. // Ibid. 1981. V. 77. № 2. P. 679.
11. Roder H.M. // Int. J. Thermophysics. 1984. V. 5. № 4. P. 323.
12. Mustafa M., Ross M., Frengove R.D. et al. // Physica. 1987. V. 141A. P. 233.
13. Бретшнайдер С. // Свойства газов и жидкостей. М.: Химия, 1966. С. 536.
14. Зимина Н.Х. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 12. С. 2985.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

КРИТЕРИИ УСТОЙЧИВОСТИ ГЕТЕРОГЕННОГО КОМПЛЕКСА ФАЗ ОТНОСИТЕЛЬНО НЕПРЕРЫВНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

© 1999 г. Н. А. Чарыков*, А. В. Румянцев*, Б. А. Шахматкин**, М. М. Шульц**

*Санкт-Петербургский технологический институт

**Российская академия наук, институт химии силикатов, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 04.12.97 г.

С использованием метрик полного и сокращенных потенциалов Гиббса получены критерии устойчивости n -компонентного гетерогенного комплекса r фаз в полных и сокращенных концентрационных пространствах. Показано, что размерность положительно определенных миноров матрицы вторых производных потенциала Гиббса по составу гетерогенного комплекса равна термодинамической вариантности этого гетерогенного комплекса.

В ряде случаев наиболее простой путь установления термодинамических закономерностей, описывающих поведение многофазных систем, состоит в использовании метода гетерогенного комплекса, введенного в термодинамику гетерогенных систем в работах [1, 2]. В этом методе несколько равновесных фаз гетерогенной системы рассматриваются формально как одна фаза ("гетерогенный комплекс") и в термодинамические уравнения вводятся параметры такого гетерогенного комплекса, что позволяет резко сократить как число уравнений, так и число переменных, входящих в них.

Подобный подход позволил, например, просто и изящно обобщить первый закон Вревского на бинарные системы с гетероазеотропами [3]. Однако очевидно, что термодинамическое рассмотрение системы с использованием гетерогенного комплекса должно иметь ряд отличий от случая, когда мы рассматриваем гетерогенную систему, как состоящую из отдельных фаз. И действительно, как было показано в работе [2], хотя условия равновесия многокомпонентной многофазной системы, выраженные через переменные гетерогенного комплекса (например, обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса), аналогичны условиям равновесия двух фаз, критерии устойчивости относительно непрерывных изменений состояния для гетерогенного комплекса и монофазы различны. Это различие было продемонстрировано на примере тройных двухфазных систем [2, 4], однако, насколько известно авторам настоящей работы, общий случай – критерии устойчивости гетерогенного комплекса из r фаз в n -компонентной системе – в литературе не рассматривался, хотя были получены и использованы отдельные частные следствия (см., например, [5]). Вовсе не рассматривались критерии устойчивости гетерогенного комплекса

в метриках других, отличных от свободной энергии Гиббса, термодинамических потенциалов (в частности – неполных потенциалов Гиббса). Такое рассмотрение (наряду с записью условий равновесия многокомпонентной многофазной системы через переменные гетерогенного комплекса в метрике неполных потенциалов Гиббса) и составляет цель настоящей работы.

Как известно, существует несколько эквивалентных форм записи критериев устойчивости относительно непрерывных изменений состояния [1, 6]. Мы будем пользоваться той, что наиболее удобна при анализе обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса. Для n -компонентной монофазы состава $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$ и метрики потенциала Гиббса G она выглядит следующим образом:

$$\Delta_{(1)}^{(n-1)} = \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & \dots & g_{1,n-1} \\ g_{21} & g_{22} & \dots & g_{2,n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{n-1,1} & g_{n-1,2} & \dots & g_{n-1,n-1} \end{vmatrix} > 0, \quad (1)$$

$$\text{где } g_{ij} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{T, P, x_{k \neq i, j}}.$$

Здесь и далее верхний индекс при символе определителя Δ будет обозначать его размерность, а нижний – число фаз гетерогенного комплекса, для которого записан критерий устойчивости. Помимо положительной определенности самого определителя, требуется положительная определенность миноров главной диагонали всех порядков [7], т.е.

$$\Delta_{(1)}^{(n-2)} > 0, \Delta_{(1)}^{(n-3)} > 0, \dots, \Delta_{(1)}^{(1)} > 0. \quad (2)$$

Как показано в работе [8], аналогичные неравенства имеют место и в метрике неполного потенциала Гиббса

$$G_{[k]} = G - \sum_{i=k+1}^n m_i \mu_i = \sum_{i=1}^k m_i \mu_i, \quad (3)$$

т.е. функции, характеристичной относительно следующего набора переменных: T , P , чисел молей части компонентов ($m_1, m_2, \dots, m_k$) и химических потенциалов оставшейся части компонентов ($\mu_{k+1}, \mu_{k+2}, \dots, \mu_n$). В этом случае элементы g_{ij} определителей представляют собой вторые производные неполного потенциала по относительным молевым долям компонентов

$$y_i = m_i / \sum_{j=1}^k m_j, \quad (4)$$

т.е. по молевым долям компонентов в сокращенном $n - k$ раз концентрационном пространстве, а размерность главного определителя равна $n - k - 1$.

Итак, рассмотрим произвольный гетерогенный комплекс, состоящий из r сосуществующих фаз n -компонентной системы. В дальнейшем рассмотрении крайне важным является то, что:

1) изменение состояния гетерогенного комплекса сопровождается изменением составов об-

разующих его фаз, а не только их масс (далее — условие 1) и

2) в ходе изменения состояния гетерогенного комплекса r -фазное равновесие не нарушается — мы всегда находимся в условиях, совместимых с условиями r -фазного равновесия (условие 2).

I. Полные концентрационные пространства, метрика потенциала Гиббса. Пусть гетерогенный комплекс в n -компонентной системе составлен из n фаз ($r = n$). При $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ число термодинамических степеней свободы f равно нулю.

Определитель $\Delta_{(n-1)}^{(n-1)}$ и любые его миноры не определяются без нарушения условия 2. Могут изменяться массы, но не составы фаз.

Пусть гетерогенный комплекс в n -компонентной системе составлен из $r = n - 1$ фаз; при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ значение $f = 1$. Пусть фигуративные точки $L_1, L_2, \dots, L_{n-1}$ отвечают составу фаз, входящих в гетерогенный комплекс в исходном состоянии, а фигуративные точки $L'_1, L'_2, \dots, L'_{n-1}$ — составу фаз, полученному в результате бесконечно малого смещения по изотермо-изобарическим кривым моновариантных $(n - 1)$ -фазных равновесий. Проведем через точки L гиперплоскость α_{n-1} , а через точки L' — гиперплоскость α'_{n-1} . Рассмотрим определитель D ($D \equiv \Delta_{(r)}^{(n-1)}$ согласно [7])

$$D \equiv \begin{vmatrix} \frac{d\mu_1 - d\mu_n}{dx_1^{(h)}} & \frac{d\mu_2 - d\mu_n}{dx_1^{(h)}} & \dots & \frac{d\mu_{n-1} - d\mu_n}{dx_1^{(h)}} \\ \frac{d\mu_1 - d\mu_n}{dx_2^{(h)}} & \frac{d\mu_2 - d\mu_n}{dx_2^{(h)}} & \dots & \frac{d\mu_{n-1} - d\mu_n}{dx_2^{(h)}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{d\mu_1 - d\mu_n}{dx_{n-1}^{(h)}} & \frac{d\mu_2 - d\mu_n}{dx_{n-1}^{(h)}} & \dots & \frac{d\mu_{n-1} - d\mu_n}{dx_{n-1}^{(h)}} \end{vmatrix} \begin{matrix} T, P, x_{i \neq 1, n}^{(h)} \\ T, P, x_{i \neq 2, n}^{(h)} \\ \dots \\ T, P, x_{i \neq n-1, n}^{(h)} \end{matrix} \quad (5.1)$$

$$D \equiv \begin{vmatrix} \frac{d\mu_1 - d\mu_n}{dx_2^{(h)}} & \frac{d\mu_2 - d\mu_n}{dx_2^{(h)}} & \dots & \frac{d\mu_{n-1} - d\mu_n}{dx_2^{(h)}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{d\mu_1 - d\mu_n}{dx_{n-1}^{(h)}} & \frac{d\mu_2 - d\mu_n}{dx_{n-1}^{(h)}} & \dots & \frac{d\mu_{n-1} - d\mu_n}{dx_{n-1}^{(h)}} \end{vmatrix} \begin{matrix} T, P, x_{i \neq 2, n}^{(h)} \\ \dots \\ T, P, x_{i \neq n-1, n}^{(h)} \end{matrix} \quad (5.2)$$

$$D \equiv \begin{vmatrix} \frac{d\mu_1 - d\mu_n}{dx_{n-1}^{(h)}} & \frac{d\mu_2 - d\mu_n}{dx_{n-1}^{(h)}} & \dots & \frac{d\mu_{n-1} - d\mu_n}{dx_{n-1}^{(h)}} \end{vmatrix} T, P, x_{i \neq n-1, n}^{(h)} \quad (5.n-1)$$

Здесь и далее верхний индекс (h) свидетельствует о том, что соответствующая величина берется для гетерогенного комплекса; справа от определителя стоят условия постоянства параметров состояния гетерогенного комплекса при взятии производных данной строки (условия 5.1–5. $n-1$). Вполне понятно, что переход из любых точек гиперплоскости α_{n-1} в любые точки гиперплоскости α'_{n-1} сопровождается одними и теми же изменениями химических потенциалов, поскольку положение фигуративных точек гетерогенного комплекса H и H' на гиперплоскостях α_{n-1} и α'_{n-1} определяется только массами фаз гетерогенного комплекса (но не их состоянием). Таким образом,

$d\mu_i$ в строках определителя D одинаковы при таком переходе. С другой стороны, этот переход может быть проведен и при условии 5.1, и при условии 5.2, ..., и при условии 5. $n-1$, поскольку размерность гиперплоскостей α_{n-1} и α'_{n-1} на единицу меньше размерности концентрационного пространства. При этом справедливо:

$$\lambda_1 dx_1^{(h)} = \lambda_2 dx_2^{(h)} = \dots = \lambda_{n-1} dx_{n-1}^{(h)} \quad (\lambda_i = \text{const}), \quad (6)$$

и, следовательно, любые две строки определителя D будут линейно зависимы. Это в свою очередь

означает, что все главные миноры D , начиная с миноров второго порядка, равны нулю

$$\Delta_{(n-1)}^{(2)} = \Delta_{(n-1)}^{(3)} = \dots = \Delta_{(n-1)}^{(n-1)} = 0. \quad (7)$$

Миноры первого порядка (элементы главной диагонали) будут положительны, поскольку справедливы условия устойчивости гетерогенного комплекса относительно бесконечно малых изменений состояния

$$(d\mu_i - d\mu_n)dx_i^{(h)} > 0 \quad (8)$$

в условиях 5.i и, следовательно,

$$\Delta_{(n-1)}^{(1)} \equiv g_{ii}^{(h)} > 0 \quad (1 \leq i \leq n-1). \quad (9)$$

Теперь рассмотрим n -компонентный $r = n - 2$ фазный гетерогенный комплекс при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ ($f = 2$). Пусть фигуративные точки составов фаз гетерогенного комплекса сместились по изотермо-изобарическим поверхностям бивариантных $(n - 2)$ -фазных равновесий из положений $(L_1, L_2, \dots, L_{n-2}) \in \alpha_{n-2}$ в положения $(L'_1, L'_2, \dots, L'_{n-2}) \in \alpha'_{n-2}$, а фигуративная точка гетерогенного комплекса $H \in \alpha_{n-2}$ перешла в $H' \in \alpha'_{n-2}$. Повторим цепочку рассуждений для предыдущего случая, учитывая что теперь рассматриваемый переход может быть осуществлен за счет любой пары неколлинеарных векторов составов $dx_i^{(h)}$ и $dx_k^{(h)}$ при условиях 5.i и 5.k соответственно. При этом справедливо соотношение

$$\beta_i dx_i^{(h)} + \beta_k dx_k^{(h)} = \gamma_i dx_i^{(h)} + \gamma_l dx_l^{(h)} \quad (i \neq k \neq l) \quad (10)$$

или

$$\begin{aligned} \lambda_i dx_i^{(h)} + \lambda_k dx_k^{(h)} + \lambda_l dx_l^{(h)} &= 0 \\ (\beta_i, \beta_k, \gamma_i, \gamma_l, \lambda_i, \lambda_k, \lambda_l &= \text{const}). \end{aligned} \quad (11)$$

Следовательно, любые три строки из определителя D будут линейно зависимы, и его миноры, начиная с миноров третьего порядка, равны нулю

$$\Delta_{(n-2)}^{(3)} = \Delta_{(n-2)}^{(4)} = \dots = \Delta_{(n-2)}^{(n-1)} = 0. \quad (12)$$

Миноры же первого и второго порядков, согласно критериям устойчивости гетерогенного комплекса в условиях 5.i и 5.j будут положительны, и следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta_{(n-2)}^{(1)} \equiv g_{ii}^{(h)} > 0, \quad \Delta_{(n-2)}^{(2)} \equiv \begin{vmatrix} g_{ii}^{(h)} & g_{ij}^{(h)} \\ g_{ji}^{(h)} & g_{jj}^{(h)} \end{vmatrix} > 0 \\ (1 \leq i \neq j \leq n-2). \end{aligned} \quad (13)$$

Повторяя описанную процедуру еще $n - 5$ раз, наконец получаем для двухфазного гетерогенного комплекса:

$$\Delta_{(2)}^{(1)} > 0; \Delta_{(2)}^{(2)} > 0; \dots; \Delta_{(2)}^{(n-2)} > 0; \Delta_{(2)}^{(n-1)} = 0. \quad (14)$$

Таким образом, можно сформулировать следующее правило.

Определитель вторых производных энергии Гиббса (условия изотермо-изобарические) n -компонентного r -фазного гетерогенного комплекса по переменным его состава равен нулю, миноры размерности k главной диагонали этого определителя равны нулю при $k > n - r$ и положительны при $k \leq n - r$ (случай $r \geq n$ несовместим с условиями сохранения r -фазного равновесия внутри гетерогенного комплекса).

II. Сокращенные концентрационные пространства, метрика неполного потенциала Гиббса.

Рассмотрим матрицу вторых производных неполного потенциала Гиббса гетерогенного комплекса $G_{[q]}^{(h)}$ в сокращенном q раз концентрационном пространстве n -компонентной системы ($q < n$). Пусть гетерогенный комплекс составлен из $n - q$ фаз ($r = n - q$). При $T, P, \mu_{n-q}, \mu_{n-q+1}, \dots, \mu_n = \text{const}$ число термодинамических степеней свободы $f = 0$;

определитель $\tilde{\Delta}_{(n-q-1)}^{(n-q-1)}$ и любые его миноры не определяемы без нарушения условия 2 (здесь и далее величины, относящиеся к сокращенным концентрационным пространствам или к неполным потенциалам, мы будем помечать знаком “тильда”, за исключением тех, что определены соотношениями (3) и (4)).

Пусть для рассматриваемых закреплений гетерогенный комплекс состоит из $r = n - q - 1$ фаз; $f = 1$. Сохраним цепочку рассуждений из раздела, посвященного случаю полных концентрационных пространств, с учетом того факта, что вариантность соответствующих гиперплоскостей в сокращенных концентрационных пространствах $\tilde{\alpha}_{n-q-1}$ и $\tilde{\alpha}'_{n-q-1}$ будет на q меньше, чем вариантность гиперплоскостей α_{n-1} и α'_{n-1} , но на q менее вариантно будет и само концентрационное пространство; смещение фигуративных точек фаз, входящих в гетерогенный комплекс, будет теперь происходить в результате бесконечно малого смещения по моно-

вариантным изотермо-изобарам и изопотенциалам q компонентов системы. Снова рассмотрим оп-

ределитель $\tilde{D}$, тождественный $\tilde{\Delta}_{(r)}^{(n-q-1)}$:

$$\tilde{D} \equiv \begin{vmatrix} \frac{d\mu_1 - d\mu_{n-q}}{dy_1^{(h)}} & \frac{d\mu_2 - d\mu_{n-q}}{dy_1^{(h)}} & \dots & \frac{d\mu_{n-q-1} - d\mu_{n-q}}{dy_1^{(h)}} \\ \frac{d\mu_1 - d\mu_{n-q}}{dy_2^{(h)}} & \frac{d\mu_2 - d\mu_{n-q}}{dy_2^{(h)}} & \dots & \frac{d\mu_{n-q-1} - d\mu_{n-q}}{dy_2^{(h)}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{d\mu_1 - d\mu_{n-q}}{dy_{n-1}^{(h)}} & \frac{d\mu_2 - d\mu_{n-q}}{dy_{n-1}^{(h)}} & \dots & \frac{d\mu_{n-q-1} - d\mu_{n-q}}{dy_{n-1}^{(h)}} \end{vmatrix} \begin{matrix} T, P, y_{i \neq 1, n-q}^{(h)}, \mu_{n-q+1}, \dots, \mu_n, \\ T, P, y_{i \neq 2, n-q}^{(h)}, \mu_{n-q+1}, \dots, \mu_n, \\ \dots \\ T, P, y_{i \neq n-q-1, n-q}^{(h)}, \mu_{n-q+1}, \dots, \mu_n. \end{matrix} \quad (15.1)$$

$$T, P, y_{i \neq 2, n-q}^{(h)}, \mu_{n-q+1}, \dots, \mu_n, \quad (15.2)$$

$$T, P, y_{i \neq n-q-1, n-q}^{(h)}, \mu_{n-q+1}, \dots, \mu_n. \quad (15.n-q-1)$$

В силу приведенных выше соображений получаем

$$\tilde{\Delta}_{(n-q-1)}^{(2)} = \tilde{\Delta}_{(n-q-1)}^{(3)} = \dots = \tilde{\Delta}_{(n-q-1)}^{(n-q-1)} = 0, \quad (16)$$

$$\tilde{\Delta}_{(n-q-1)}^{(1)} \equiv g_{[q]ii}^{(h)} > 0.$$

Аналогично для n -компонентного ($r = n - q - 2$)-фазного гетерогенного комплекса

$$\begin{cases} \tilde{\Delta}_{(n-q-2)}^{(3)} = \tilde{\Delta}_{(n-q-2)}^{(4)} = \dots = \tilde{\Delta}_{(n-q-2)}^{(n-q-1)} = 0, \\ \tilde{\Delta}_{(n-q-2)}^{(1)} \equiv g_{[q]ii}^{(h)} > 0, \quad \tilde{\Delta}_{(n-q-2)}^{(2)} \equiv \begin{vmatrix} g_{[q]ii}^{(h)} & g_{[q]ij}^{(h)} \\ g_{[q]ji}^{(h)} & g_{[q]jj}^{(h)} \end{vmatrix} > 0, \end{cases} \quad (17)$$

..., а для двухфазного гетерогенного комплекса:

$$\tilde{\Delta}_{(2)}^{(1)} > 0; \tilde{\Delta}_{(2)}^{(2)} > 0; \dots; \tilde{\Delta}_{(2)}^{(n-q-2)} > 0; \tilde{\Delta}_{(2)}^{(n-q-1)} = 0. \quad (18)$$

Таким образом, справедливо следующее заключение.

Определитель вторых производных неполного потенциала Гиббса (условия закрепления температуры, давления и химических потенциалов q компонентов системы) n -компонентного ($n > q$) r -фазного гетерогенного комплекса по переменным его состава в сокращенном q раз концентрационном пространстве равен нулю, миноры размерности k главной диагонали этого определителя равны нулю при $k > n - r - q$ и положительны при $k \leq n - r - q$ (случай $r \geq n - q$ несовместим с условиями сохранения равновесия внутри гетерогенного комплекса).

Очевидно, что это правило есть обобщение предыдущего на условия закрепления химических потенциалов части компонентов системы и переходит в него при $q = 0$. Можно дать общую простую формулировку.

Если термодинамическая вариантность гетерогенного комплекса в условиях постоянства температуры, давления и химических потенциалов части компонентов равна f , то у матрицы

вторых производных неполного потенциала Гиббса положительно определены миноры размерностью меньшей или равной f , остальные миноры равны нулю.

В частности, если рассмотреть в качестве гетерогенного комплекса монофазу, то при постоянстве T и P все миноры матрицы вторых производных энергии Гиббса по составу этой фазы положительно определены.

Сделаем три существенных дополнения.

1) Если отказаться от условия сохранения r -фазного равновесия внутри гетерогенного комплекса (условие 2 нашего вывода) и позволить все изменения состояния системы, которые в принципе возможны, то критерий устойчивости гетерогенного комплекса не будет отличаться от критериев устойчивости индивидуальной фазы [2, 4], т.е. будут положительно определены все миноры главной диагонали.

2) Если допустить изменения состояния гетерогенного комплекса, вызванные изменениями только масс (но не составов) входящих в комплекс фаз (отказаться от условия 1 нашего вывода), то появится возможность определения миноров матрицы вторых производных для случая $r = n$ в метрике полных потенциалов Гиббса и для случая $r = n - q$ в метрике неполных потенциалов Гиббса. Элементарным образом показывается, что все миноры главной диагонали матрицы такой размерности равны нулю.

3) С помощью совершенно аналогичной цепочки рассуждений можно получить критерии устойчивости гетерогенного комплекса в метриках других термодинамических потенциалов — энергии Гельмгольца, энтальпии, энтропии и внутренней энергии, подобно тому, как в работе [8] выведены критерии устойчивости индивидуальной фазы. Естественно при таком рассмотрении изменятся закрепляемые переменные.

III. Условия равновесия многокомпонентной многофазной системы, выраженные через пере-

менные гетерогенного комплекса в метрике неполных потенциалов Гиббса. В целях дальнейших выводов представляется целесообразным записать в метрике неполных потенциалов Гиббса и в сокращенных концентрационных пространствах условия равновесия многокомпонентной многофазной системы через переменные гетерогенного комплекса (дифференциальное обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса) подобно тому, как это было сделано для метрики полного потенциала Гиббса [2, 4].

Итак, объединим r фаз n -компонентной системы в гетерогенный комплекс h и рассмотрим равновесие этого комплекса с фазой α , которая, в свою очередь, может быть как индивидуальной фазой, так и гетерогенным комплексом других фаз (как и ранее, будем считать справедливыми условия 1 и 2 из начальной части работы). Перейдем к сокращенному q раз концентрационному пространству в метрику неполного потенциала Гиббса $G_{[q]}$, определяемого по уравнению (3). Не останавливаясь на подробностях достаточно тривиального вывода, представляющего собой комбинацию цепочек рассуждений из работ [2] и [8], сразу запишем окончательные выражения

$$\begin{aligned} & (\mathbf{Y}^{(\alpha)} - \mathbf{Y}^{(h)}) \hat{G}_{[q]}^{(h)} d\mathbf{Y}^{(h)} = \\ & = S^{(\alpha \rightarrow h)} dT - V^{(\alpha \rightarrow h)} dP + \sum_{i=n-q}^n M_i^{(\alpha \rightarrow h)} d\mu_i, \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} & (\mathbf{Y}^{(h)} - \mathbf{Y}^{(\alpha)}) \hat{G}_{[q]}^{(\alpha)} d\mathbf{Y}^{(\alpha)} = \\ & = S^{(h \rightarrow \alpha)} dT - V^{(h \rightarrow \alpha)} dP + \sum_{i=n-q}^n M_i^{(h \rightarrow \alpha)} d\mu_i, \end{aligned} \quad (20)$$

соответственно в переменных гетерогенного комплекса и фазы α . Здесь векторы $\mathbf{Y}^{(\tau)}$ характеризуют положение фигуративной точки "фазы" τ (h или α), а векторы $d\mathbf{Y}^{(\tau)}$ – ее смещение при движении по гиперповерхности фазовых равновесий ($h - \alpha$) с учетом сохранения равновесия внутри гетерогенного комплекса. Элементы вектора $\mathbf{Y}^{(h)}$ – относительные мольные доли компонентов (индексы) брутто-состава гетерогенного комплекса – определяются по формуле

$$y_i^{(h)} = \sum_{j=1}^r m_i^{(j)} / \sum_{j=1}^r \sum_{k=1}^{n-q} m_k^{(j)} \quad (1 \leq i \leq q) \quad (21)$$

(где $m_i^{(j)}$ – число молей компонента i в фазе j , входящей в гетерогенный комплекс), а элементы вектора $\mathbf{Y}^{(\alpha)}$ – по уравнению (4) при соответствующей замене пределов суммирования.

Операторы $\hat{G}_{[q]}^{(\tau)}$ отвечают матрицам вторых производных

$$G_{[q]ij}^{(\tau)} = \left(\frac{\partial^2 G_{[q]}}{\partial y_i^{(\tau)} \partial y_j^{(\tau)}} \right)_{T, P, y_{k \neq j, n-q}, \mu_{n-q+1}, \dots, \mu_n}, \quad (22)$$

а остальные величины вводятся соотношениями (τ и ν могут принимать значения h и α или, наоборот, α и h):

$$\begin{cases} S^{(\tau \rightarrow \nu)} = S^{(\nu)} - S^{(\tau)} + (\mathbf{Y}^{(\tau)} - \mathbf{Y}^{(\nu)}) \nabla S^{(\nu)} \\ V^{(\tau \rightarrow \nu)} = V^{(\nu)} - V^{(\tau)} + (\mathbf{Y}^{(\tau)} - \mathbf{Y}^{(\nu)}) \nabla V^{(\nu)} \\ M_i^{(\tau \rightarrow \nu)} = m_i^{(\nu)} - m_i^{(\tau)} + (\mathbf{Y}^{(\tau)} - \mathbf{Y}^{(\nu)}) \nabla m_i^{(\nu)} \end{cases} \quad (23)$$

В системе определений (23) $S^{(\alpha)}$, $S^{(h)}$, $V^{(\alpha)}$, $V^{(h)}$, $m_i^{(\alpha)}$, $m_i^{(h)}$ – энтропия, объем и число молей i -го компонента, отнесенные к одному моллю первых $n - q$ компонентов системы для соответствующей "фазы", а $\nabla S^{(\alpha)}$, $\nabla S^{(h)}$, $\nabla V^{(\alpha)}$, $\nabla V^{(h)}$, $\nabla m_i^{(\alpha)}$, $\nabla m_i^{(h)}$ – их концентрационные градиенты в условиях постоянства T , P , $\mu_{n-q+1}, \dots, \mu_n$. Таким образом, величины $S^{(\alpha \rightarrow h)}$, $V^{(\alpha \rightarrow h)}$, $M_i^{(h \rightarrow \alpha)}$ в уравнении (19) (величины $S^{(h \rightarrow \alpha)}$, $V^{(h \rightarrow \alpha)}$, $M_i^{(h \rightarrow \alpha)}$ в уравнении (20)) представляют собой дифференциальные энтропийный, объемный и массовый по i -му компоненту эффекты образования 1 моля гетерогенного комплекса из бесконечно большого количества фазы α (1 моля фазы α из бесконечно большого количества гетерогенного комплекса) при постоянстве температуры, давления и химических потенциалов последних q компонентов системы, закрытой относительно первых $n - q$ компонентов, и в условиях сохранения r -фазного равновесия внутри гетерогенного комплекса.

Уравнения (19) и (20) не являются независимыми – для описания равновесия может быть использовано любое из них. Дополнительное условие записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} & \hat{G}_{[q]}^{(h)} d\mathbf{Y}^{(h)} - \nabla S^{(h)} dT + \nabla V^{(h)} dP - \sum_{i=n-q}^n \nabla m_i^{(h)} d\mu_i = \\ & = \hat{G}_{[q]}^{(\alpha)} d\mathbf{Y}^{(\alpha)} - \nabla S^{(\alpha)} dT + \nabla V^{(\alpha)} dP - \sum_{i=n-q}^n \nabla m_i^{(\alpha)} d\mu_i. \end{aligned} \quad (24)$$

Сравнение уравнений (19), (20) и (24) с уравнениями (86), (87) и (84) из работы [8] показывает, что, как это имеет место и в случае метрики полного потенциала Гиббса [2], в метрике неполных потенциалов уравнения, описывающие равновесие, не зависят от того, рассматриваем ли мы равновесие двух монофаз, монофазы и гетерогенного комплекса или двух гетерогенных комплексов.

При использовании же условий устойчивости относительно непрерывных изменений состояния выявляется принципиальное различие между однофазными и многофазными системами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 97-03-32298а и 98-03-32445а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сторонкин А.В., Шульц М.М.* // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 1928.
2. *Сторонкин А.В., Смирнова Н.А.* // Там же. 1962. Т. 36. С. 1963.
3. *Сторонкин А.В., Морачевский А.Г., Смирнова Н.А.* // Там же. 1963. Т. 37. С. 1213.
4. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 3. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. 189 с.
5. *Филиппов В.К.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. С. 20–35.
6. *Филиппов В.К.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 9. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1992. С. 6–33.
7. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 448 с.
8. *Филиппов В.К., Соколов В.А.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 8. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 3–34.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.12

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ИЗ ТРИХЛОРИДОВ ИТТЕРБИЯ, ЛЮТЕЦИЯ И ДИСПРОЗИЯ

© 1999 г. А. М. Погребной, Л. С. Кудин, А. Ю. Кузнецов

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 03.06.98 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения в режимах электронного удара и термической ионизации исследован состав насыщенного пара (нейтральный и ионный компоненты) над системами трихлоридов иттербия, лютеция и диспрозия в интервале 940–1070 К. Определены константы равновесия различных реакций, и с использованием методики расчета по III закону термодинамики вычислены энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ(298\text{ К})$, кДж/моль) газообразных молекул и ионов: $\text{DyYbCl}_6(-1617 \pm 20)$, $\text{DyLuCl}_6(-1615 \pm 20)$, $\text{LuYbCl}_6(-1546 \pm 20)$, $\text{Yb}_2\text{Cl}_6(-1547 \pm 20)$, $\text{LuCl}_4(-1194 \pm 10)$, $\text{DyCl}_4(-1257 \pm 15)$, $\text{YbCl}_4(-1204 \pm 15)$, $\text{Lu}_2\text{Cl}_7(-2067 \pm 15)$, $\text{Dy}_2\text{Cl}_7(-2235 \pm 20)$, $\text{Yb}_2\text{Cl}_7(-2078 \pm 20)$, $\text{LuYbCl}_7(-2078 \pm 25)$, $\text{DyYbCl}_7(-2165 \pm 25)$, $\text{LuDyCl}_7(-2158 \pm 35)$, $\text{AgDyCl}_4(-821 \pm 40)$, $\text{AgYbCl}_4(-764 \pm 40)$, $\text{AgLuCl}_4(-760 \pm 40)$, $\text{AgCl}_2(-383 \pm 20)$, $\text{AgDyCl}_5(-1369 \pm 45)$, $\text{AgYbCl}_5(-1316 \pm 45)$, $\text{AgLuCl}_5(-1306 \pm 45)$. Определена энтальпия сублимации трихлорида иттербия в виде димера: $\Delta_s H^\circ(\text{Yb}_2\text{Cl}_6, 298\text{ К}) = 373 \pm 20$ кДж/моль.

Исследования нейтральных и ионных компонентов насыщенного пара ранее были выполнены для индивидуальных трихлоридов иттербия [1, 2], лютеция [3] и диспрозия [2, 4]. Как оказалось, пар над трихлоридами лантанидов представлен разнообразными молекулами и ионами. Наряду с мономерными молекулами в паре присутствуют димеры, тримеры, а в некоторых случаях и более сложные ассоциаты. В наибольшей степени склонность к образованию различных ассоциированных комплексов выражена у трихлорида лютеция, для которого были обнаружены ассоциаты вплоть до гексамерных молекул $\text{Lu}_6\text{Cl}_{18}$ и ионов $\text{Lu}_6\text{Cl}_{19}^-$. Системы, состоящие из различных трихлоридов лантанидов, как следует ожидать, также должны характеризоваться сложным составом насыщенного пара, в котором, по-видимому, будут присутствовать “смешанные” молекулы и ионы, в состав которых входят различные атомы лантанидов. В данной работе выполнены исследования систем $\text{LuCl}_3\text{–YbCl}_3$ и $\text{DyCl}_3\text{–YbCl}_3$ с целью определения энтальпий образования смешанных молекул и ионов и уточнения энтальпий образования, полученных в работах [1, 2, 4] для ионов LnCl_4^- и Ln_2Cl_7^- ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Dy}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Работа выполнена на магнитном масс-спектрометре МИ 1201, переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований. Универсальный источник ионов, сконструированный в нашей лаборатории, позволял проводить эксперименты как в стандартном режиме электронного удара (ЭУ), так и в режиме термической ионизации (ТИ). В режиме ЭУ исследовались нейтральные, а в режиме ТИ – ионные компоненты пара. Испарение смесей химически чистых трихлоридов иттербия, лютеция и диспрозия производилось из молибденовой ячейки с соотношением площади испарения к площади эффузионного отверстия ~400. Методика эксперимента более подробно изложена в [3, 4].

Нейтральные компоненты пара. Исследования проводились с системами $\text{YbCl}_3\text{–LuCl}_3$ (I) и $\text{YbCl}_3\text{–DyCl}_3$ (II), основным компонентом которых являлся трихлорид иттербия. Относительные интенсивности ионных токов (в условных единицах шкалы прибора с пересчетом на суммы изотопных разновидностей), зарегистрированные в масс-спектрах ЭУ при энергии ионизирующих электронов 85 эВ, приведены в табл. 1. Для определения молекулярных предшественников ионов снимались кривые эффективности ионизации, из анализа которых сделан вывод о том, что ионы Ln^+ , LnCl^+ , LnCl_2^+ и LnCl_3^+ являются продук-

Таблица 1. Масс-спектры (I – относительная интенсивность ионного тока) электронного удара (ЭУ) и термической ионизации (ТИ) в системах $\text{YbCl}_3\text{--LuCl}_3$ (I) и $\text{YbCl}_3\text{--DyCl}_3$ (II)

Режим	T, K	Ион (I)
$\text{YbCl}_3\text{--LuCl}_3$		
ЭУ	1053	$\text{Yb}^+(5757)$, $\text{YbCl}^+(9052)$, $\text{YbCl}_2^+(22332)$, $\text{YbCl}_3^+(2785)$, $\text{Yb}_2\text{Cl}_5^+(1063)$, $\text{Yb}_2\text{Cl}_4^+(640)$, $\text{Lu}^+(2105)$, $\text{LuCl}^+(1809)$, $\text{LuCl}_2^+(12786)$, $\text{LuCl}_3^+(3127)$, $\text{Lu}_2\text{Cl}_5^+(380)$, $\text{Dy}^+(1808)$, $\text{DyCl}^+(1035)$, $\text{DyCl}_2^+(8272)$, $\text{DyCl}_3^+(969)$, $\text{Dy}_2\text{Cl}_5^+(114)$, $\text{YbLuCl}_5^+(1040)$, $\text{YbLuCl}_4^+(173)$, $\text{YbDyCl}_5^+(360)$, $\text{YbDyCl}_4^+(30)$, $\text{LuDyCl}_5^+(355)$, $\text{Ag}^+(2212)$, $\text{AgCl}^+(7143)$, $\text{AgYbCl}_3^+(1167)$, $\text{AgLuCl}_3^+(988)$, $\text{AgDyCl}_3^+(328)$
	1033	$\text{Yb}^+(4614)$, $\text{YbCl}^+(8694)$, $\text{YbCl}_2^+(20723)$, $\text{YbCl}_3^+(2700)$, $\text{Yb}_2\text{Cl}_5^+(335)$, $\text{Yb}_2\text{Cl}_4^+(200)$, $\text{Lu}^+(1617)$, $\text{LuCl}^+(1287)$, $\text{LuCl}_2^+(11803)$, $\text{LuCl}_3^+(3380)$, $\text{Lu}_2\text{Cl}_5^+(126)$, $\text{Dy}^+(1010)$, $\text{DyCl}^+(590)$, $\text{DyCl}_2^+(6364)$, $\text{DyCl}_3^+(840)$, $\text{Dy}_2\text{Cl}_5^+(86)$, $\text{YbLuCl}_5^+(1400)$, $\text{YbLuCl}_4^+(310)$, $\text{YbDyCl}_5^+(493)$, $\text{YbDyCl}_4^+(80)$, $\text{LuDyCl}_5^+(228)$, $\text{Ag}^+(2653)$, $\text{AgCl}^+(11480)$, $\text{AgYbCl}_3^+(1200)$, $\text{AgLuCl}_3^+(990)$, $\text{AgDyCl}_3^+(268)$
ТИ	1053	$\text{Cl}^-(8)$, $\text{YbCl}_4^-(961)$, $\text{LuCl}_4^-(986)$, $\text{DyCl}_4^-(248)$, $\text{Yb}_2\text{Cl}_7^-(200)$, $\text{Lu}_2\text{Cl}_7^-(14)$, $\text{YbLuCl}_7^-(100)$
	1033	$\text{Cl}^-(7)$, $\text{YbCl}_4^-(985)$, $\text{LuCl}_4^-(810)$, $\text{DyCl}_4^-(183)$, $\text{Yb}_2\text{Cl}_7^-(100)$, $\text{Lu}_2\text{Cl}_7^-(8)$, $\text{Dy}_2\text{Cl}_7^-(2)$, $\text{YbLuCl}_7^-(45)$, $\text{YbDyCl}_7^-(10)$
$\text{YbCl}_3\text{--DyCl}_3$		
ЭУ	1059	$\text{Yb}^+(2081)$, $\text{YbCl}^+(4449)$, $\text{YbCl}_2^+(6075)$, $\text{YbCl}_3^+(421)$, $\text{Yb}_2\text{Cl}_5^+(104)$, $\text{Yb}_2\text{Cl}_4^+(30)$, $\text{Dy}^+(4840)$, $\text{DyCl}^+(1525)$, $\text{DyCl}_2^+(15376)$, $\text{DyCl}_3^+(962)$, $\text{Dy}_2\text{Cl}_5^+(100)$, $\text{YbDyCl}_5^+(90)$, $\text{YbDyCl}_4^+(13)$
ТИ	1059	$\text{Cl}^-(6)$, $\text{YbCl}_4^-(475)$, $\text{DyCl}_4^-(375)$, $\text{Yb}_2\text{Cl}_7^-(25)$, $\text{Dy}_2\text{Cl}_7^-(16)$, $\text{YbDyCl}_7^-(20)$

Примечания. В системе I при ЭУ, кроме перечисленных, зарегистрированы также ($T = 1000 \text{ K}$) $\text{Ag}_2\text{Cl}^+(958)$, $\text{Ag}_3\text{Cl}_3^+(102)$, $\text{Ag}_3\text{Cl}_2^+(314)$, $\text{Ag}_2\text{Cl}_3^+(64)$, $\text{AgYbCl}_2^+(248)$, $\text{AgLuCl}_2^+(37)$.

При 1053 K обнаружены ионы, однозначное отождествление которых было затруднено ввиду наложения одинаковых по массе, но разных по природе изотопов (в скобках приведены относительные интенсивности ионных токов, соответствующие наиболее интенсивному изотопу): $\text{AgYb}_2\text{Cl}_6^+ + \text{AgLu}_2\text{Cl}_6^+ + \text{AgYbLuCl}_6^+ (13)$; $\text{Lu}_k\text{Yb}_m\text{Cl}_8^+ (1.5)$, где $k + m = 3$, $k = 1 - 3$, $m = 0 - 2$; $\text{Lu}_p\text{Yb}_q\text{Cl}_{11}^+ (0.25)$, где $p + q = 4$, $p = 1 - 4$, $q = 0 - 3$; $T = 1000 \text{ K}$ (ЭУ); $\text{Lu}_k\text{Yb}_m\text{Cl}_{10}^- (20)$, где $k + m = 3$, $k = 1 - 3$, $m = 0 - 2$; $\text{Lu}_p\text{Yb}_q\text{Cl}_{13}^- (25)$, где $p + q = 4$, $p = 1 - 4$, $q = 0 - 3$; $T = 1000 \text{ K}$ (ЭУ); $\text{Lu}_k\text{Yb}_m\text{Cl}_{10}^- (20)$, где $k + m = 3$, $k = 1 - 3$, $m = 0 - 2$; $\text{Lu}_p\text{Yb}_q\text{Cl}_{13}^- (25)$, где $p + q = 4$, $p = 1 - 4$, $q = 0 - 3$; $\text{Lu}_r\text{Yb}_s\text{Cl}_{16}^- (1)$, где $r + s = 5$, $r = 1 - 5$, $s = 0 - 4$; $T = 1027 \text{ K}$ (ТИ).

Регистрация ионов, в состав которых входят атомы Dy, для системы I обусловлена примесью трихлорида диспрозия, оставшегося в ячейке после предшествующих экспериментов с DyCl_3 .

При 1053 K в случае ТИ также зарегистрированы $\text{AgCl}_2^- (2)$, $\text{AgYbCl}_5^- (36)$, $\text{AgLuCl}_5^- (20)$, $\text{AgDyCl}_5^- (3)$, $T = 1014 \text{ K}$; $\text{AgYbCl}_5^- (61)$, $\text{AgLuCl}_5^- (22)$, $T = 1070 \text{ K}$.

тами ионизации мономерных молекул LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Dy}$). Ионы Ln_2Cl_5^+ , Yb_2Cl_4^+ образованы из димерных молекул Ln_2Cl_6 , а ионы $\text{Ln}'\text{Ln}''\text{Cl}_5^+$ (где Ln' и Ln'' – атомы Dy, Yb или Lu) и YbLnCl_4^+ – из соответствующих смешанных молекул $\text{Ln}'\text{Ln}''\text{Cl}_6$.

Таким образом, в насыщенном паре над системами трихлоридов иттербия, лютеция и диспро-

зия впервые обнаружены смешанные молекулы DyYbCl_6 , DyLuCl_6 и YbLuCl_6 . Кроме того, над системой I зарегистрированы различные серебростержащие ионы, являющиеся продуктами ионизации соответствующих молекул. Образование молекул, в состав которых входят атомы серебра, обусловлено частичным взаимодействием металлического серебра с компонентами системы. Серебро использовалось в качестве внутреннего

стандарта для определения константы чувствительности прибора в экспериментах с чистыми трихлоридами и содержалось в эффузионной ячейке вместе со смесью солей. Давление пара над чистым AgCl взято из [5]. Отметим, что в случае индивидуальных трихлоридов [1–4] признаков взаимодействия серебра с препаратами обнаружено не было.

Ионные компоненты пара. В режиме ТИ идентифицированы отрицательные ионы Cl^- , LnCl_4^- , Ln_2Cl_7^- , а также смешанные ионы YbLuCl_7^- , DyYbCl_7^- и DyLuCl_7^- . Относительные интенсивности ионных токов представлены в табл. 1. В масс-спектрах положительных ионов зарегистрированы только ионные токи атомарных щелочных ионов Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , обусловленные примесями в препаратах соединений щелочных металлов. Ионов, содержащих атомы лантанидов, не обнаружено. В паре над системой I зарегистрированы также разнообразные отрицательные ионы, в состав которых входят атомы серебра.

При исследовании ионных компонентов пара над системами трихлоридов выявлены следующие особенности. Интенсивности ионных токов LnCl_4^- в экспериментах с системами оказались заметно выше, чем для индивидуальных соединений. Так, ионные токи LuCl_4^- (при сопоставимых температурах) в ~5 раз более интенсивны, DyCl_4^- – в 10 раз. Ионы YbCl_4^- имели достаточно высокую интенсивность уже при $T \sim 960$ К, в то время как в случае с чистым трихлоридом иттербия эти ионы можно было уверенно регистрировать лишь при $T > 1230$ К [3]. Более того, в системах зарегистрированы ионы Yb_2Cl_7^- , которые не удалось обнаружить над индивидуальным YbCl_3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпии реакций. Исследованы различные равновесия с участием нейтральных и ионных компонентов пара. Константы равновесия реакций определены исходя из парциальных давлений нейтральных составляющих пара и отношений интенсивностей ионных токов, регистрируемых в режиме ТИ.

Парциальные давления p нейтральных компонентов пара рассчитывались по стандартной методике с использованием соотношения

$$p = \frac{kT}{\sigma} \sum_i \frac{I_i}{\gamma_i a_i}, \quad (1)$$

где $\sum I_i/a_i$ – полная интенсивность ионного тока (суммирование производится по всем ионам, образованным из данной молекулы); γ_i – коэффициент ионно-электронной эмиссии i -того продукта ионизации (принято $\gamma \sim M^{-1/2}$, где M – относительная молекулярная масса); a_i – природная распространенность i -того изотопа; k – константа чувствительности прибора, определенная в отдельном эксперименте с использованием серебра в качестве стандарта; σ – полное сечение ионизации молекулярного предшественника (рассчитывалась по аддитивной схеме, включающей эмпирическую поправку: $\sigma = 0.75 \sum \sigma_i$ [10], σ_i – сечение ионизации i -го атома); T – абсолютная температура.

Необходимые для вычисления энтальпий гетерофазных реакций значения термодинамической активности компонентов конденсированной фазы, $a(\text{LnCl}_3)$, определялись по отношению соответствующих парциальных давлений LnCl_3 над системой p^c и над чистым соединением p^0 по уравнению

$$a(\text{LnCl}_3) = p^c/p^0. \quad (2)$$

Давление пара над чистыми трихлоридами рассчитывалось по данным, приведенным в [1–4]. Активность трихлорида лутетия определялась также по соотношению ионных токов, регистрируемых в режиме ТИ:

$$a(\text{LuCl}_3) = \frac{I^c(\text{Lu}_2\text{Cl}_7^-)/I^c(\text{LuCl}_4^-)}{I^0(\text{Lu}_2\text{Cl}_7^-)/I^0(\text{LuCl}_4^-)}. \quad (3)$$

Значения термодинамической активности для компонентов системы I при $T = 1053$ К составили 0.51 (YbCl_3), 0.04 (LuCl_3) и 0.005 (DyCl_3), а для компонентов системы II при $T = 1059$ К – 0.16 (YbCl_3), 0.007 (DyCl_3). Для хлорида серебра, образующегося, как указывалось выше, в системах, содержащих металлическое серебро, также была вычислена термодинамическая активность $a(\text{AgCl})$ по формуле, аналогичной (3). Значения $a(\text{AgCl})$ в зависимости от температуры составляли от 0.003 до 0.025.

По методике III закона термодинамики рассчитаны энтальпии реакций. Результаты расчетов приведены в табл. 2, 3. В этих же таблицах представлены экспериментальные данные – логарифмы констант равновесия реакций при различных температурах. Термодинамические функции молекул и ионов вычислены в приближении “жесткий ротатор–гармонический асциллятор” на основе молекулярных постоянных, которые представлены в табл. 4. Термодинамические функции смешанных молекул $\text{Ln}'\text{Ln}''\text{Cl}_6$ принимались равными полусумме соответствующих функций молекул $\text{Ln}'\text{Cl}_3$ и $\text{Ln}''\text{Cl}_3$. Функции Cl^- взяты из [10], LnCl_3 в конденсированном состоянии – из [17].

Таблица 2. Экспериментальные данные ($\ln K_p^\circ$ и T , К) и энтальпии реакций (кДж/моль)

№	Реакция	$-\ln K_p^\circ (T, K)$	$\Delta_r H^\circ (298 K)$
система $\text{YbCl}_3\text{--LuCl}_3$			
1	$\text{LuCl}_4^- = \text{Cl}^- + \text{LuCl}_3$	23.09(1027), 21.79(1000), 21.93(962), 22.25(962), 21.04(1026), 20.25(1033), 20.18(1053)	288 ± 15
2	$\text{LuCl}_4^- = \text{Cl}^- + [\text{LuCl}_3]$	11.35(1027), 9.22(1000), 8.14(962), 8.46(962), 9.27(1026), 8.69(1033), 9.20(1053)	3 ± 15
3	$\text{LuCl}_4^- = \text{Cl}^- + [\text{LuCl}_3]$	11.99(1027), 10.03(1026), 8.30(1033), 8.01(1053)	6 ± 15
4	$\text{LuCl}_4^- = \text{Cl}^- + [\text{LuCl}_3]$	7.70(1084), 8.05(1087), 8.15(1090)	7 ± 15
5	$\text{LuCl}_4^- + \text{YbCl}_3 = \text{YbCl}_4^- + \text{LuCl}_3$	0.86(1026), 1.14(1027), 0.42(1033), 1.20(1053), 0.66(1000), 0.53(1000), 0.40(962), 0.49(962)	-6 ± 15
6	$\text{LuCl}_4^- + \text{DyCl}_3 = \text{DyCl}_4^- + \text{LuCl}_3$	1.28(1026), 0.62(1033), 0.74(1053)	-6 ± 15
7	$\text{Lu}_2\text{Cl}_7^- = \text{Cl}^- + 2\text{LuCl}_3$	32.34(1027), 30.19(1026), 30.73(1033), 30.55(1053),	497 ± 30
8	$\text{Lu}_2\text{Cl}_7^- = \text{Cl}^- + 2[\text{LuCl}_3]$	10.14(1027), 8.18(1026), 6.45(1033), 5.09(1053)	-77 ± 30
9	$\text{Lu}_2\text{Cl}_7^- = \text{LuCl}_4^- + [\text{LuCl}_3]$	-1.85(1027), -1.86(1026), -1.85(1033), -1.80(1053)	-81 ± 34
10	$\text{Lu}_2\text{Cl}_7^- = \text{LuCl}_4^- + \text{LuCl}_3$	9.25(1027), 9.15(1026), 10.11(1033), 10.37(1053)	205 ± 35
11	$\text{Lu}_2\text{Cl}_7^- + 2\text{YbCl}_3 = \text{Yb}_2\text{Cl}_7^- + 2\text{LuCl}_3$	-1.08(1027), -1.90(1026), -1.33(1033), -1.48(1053)	-8 ± 20
12	$\text{Lu}_2\text{Cl}_7^- + 2\text{YbCl}_4^- = \text{Yb}_2\text{Cl}_7^- + 2\text{LuCl}_4^-$	-3.33(1027), -2.84(1026), -2.14(1033), -2.71(1053)	5 ± 30
13	$\text{LuYbCl}_7^- = \text{Cl}^- + \text{LuCl}_3 + \text{YbCl}_3$	33.70(1027), 31.95(1026), 31.50(1033), 31.93(1053)	507 ± 30
14	$\text{LuYbCl}_7^- = \text{LuCl}_4^- + \text{YbCl}_3$	10.62(1027), 10.91(1026), 11.24(1033), 11.75(1053)	214 ± 30
15	$\text{LuYbCl}_7^- = \text{YbCl}_4^- + \text{LuCl}_3$	11.73(1027), 11.38(1026), 11.65(1033), 12.36(1053)	208 ± 30
16	$\text{YbCl}_4^- = \text{Cl}^- + \text{YbCl}_3$	19.56(1053), 19.86(1033), 20.56(1026), 21.96(1027), 21.12(1000), 21.53(962), 21.77(962)	295 ± 15
17	$\text{YbCl}_4^- = \text{Cl}^- + [\text{YbCl}_3]$	6.11(1033)	-4 ± 15
18	$\text{Yb}_2\text{Cl}_7^- = \text{Cl}^- + 2\text{YbCl}_3$	33.42(1027), 32.71(1026), 31.71(1033), 31.60(1053)	505 ± 30
19	$\text{Yb}_2\text{Cl}_7^- = \text{YbCl}_4^- + \text{YbCl}_3$	11.85(1033), 11.52(1026), 12.44(1053), 11.46(1027)	210 ± 30
20	$\text{DyCl}_4^- = \text{Cl}^- + \text{DyCl}_3$	19.76(1026), 19.64(1033), 19.45(1053)	293 ± 15
21	$\text{DyCl}_4^- = \text{Cl}^- + [\text{DyCl}_3]$	9.54(1033)	22 ± 15
22	$\text{Dy}_2\text{Cl}_7^- = \text{Cl}^- + 2\text{DyCl}_3$	30.74(1033)	544 ± 30
23	$\text{Dy}_2\text{Cl}_7^- = \text{DyCl}_4^- + \text{DyCl}_3$	11.10(1033)	252 ± 35
24	$\text{YbCl}_4^- + \text{DyCl}_3 = \text{DyCl}_4^- + \text{YbCl}_3$	0.81(1026), 0.22(1033), 0.17(1053)	3 ± 15
25	$\text{Yb}_2\text{Cl}_6 = 2\text{YbCl}_3$	10.60(1027)	214 ± 20
26	$\text{DyYbCl}_6 = \text{DyCl}_3 + \text{YbCl}_3$	10.48(1027), 10.48(1026), 10.83(1033), 10.03(1053)	225 ± 20
27	$\text{DyLuCl}_6 = \text{DyCl}_3 + \text{LuCl}_3$	10.48(1027), 10.96(1026), 10.82(1033), 10.57(1053)	220 ± 20
28	$\text{LuYbCl}_6 = \text{LuCl}_3 + \text{YbCl}_3$	11.29(1027), 10.79(1026), 10.63(1026), 11.11(1033), 10.58(1053)	210 ± 20

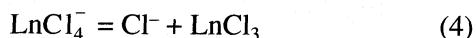
Таблица 2. (Окончание)

№	Реакция	$-\ln K_p^\circ (T, K)$	$\Delta_f H^\circ (298 K)$
система YbCl ₃ –DyCl ₃			
1	$\text{DyCl}_4^- = \text{Cl}^- + \text{DyCl}_3$	20.47(1038), 19.55(1059)	300 ± 15
2	$\text{DyCl}_4^- = \text{Cl}^- + [\text{DyCl}_3]$	10.52(1038), 10.11(1059)	30 ± 15
3	$\text{Dy}_2\text{Cl}_7^- = \text{Cl}^- + 2\text{DyCl}_3$	31.03(1059)	561 ± 35
4	$\text{Dy}_2\text{Cl}_7^- = \text{DyCl}_4^- + \text{DyCl}_3$	11.48(1059)	262 ± 35
5	$\text{YbCl}_4^- = \text{Cl}^- + \text{YbCl}_3$	21.21(1038), 20.25(1059)	305 ± 15
6	$\text{Yb}_2\text{Cl}_7^- = \text{Cl}^- + 2\text{YbCl}_3$	31.58(1059), 32.09(1059)	512 ± 30
7	$\text{Yb}_2\text{Cl}_7^- = \text{YbCl}_4^- + \text{YbCl}_3$	11.49(1059)	212 ± 30
8	$\text{YbCl}_4^- + \text{DyCl}_3 = \text{DyCl}_4^- + \text{YbCl}_3$	0.74(1038), 0.70(1059)	6 ± 15
9	$\text{DyYbCl}_7^- = \text{Cl}^- + \text{DyCl}_3 + \text{YbCl}_3$	31.74(1059)	539 ± 30
10	$\text{DyYbCl}_7^- = \text{DyCl}_4^- + \text{YbCl}_3$	12.19(1059)	241 ± 30
11	$\text{DyYbCl}_7^- = \text{YbCl}_4^- + \text{DyCl}_3$	11.49(1059)	235 ± 30
12	$\text{Yb}_2\text{Cl}_6 = 2\text{YbCl}_3$	10.21(1030), 9.68(1059)	212 ± 20
13	$\text{DyYbCl}_6 = \text{DyCl}_3 + \text{YbCl}_3$	10.51(1030), 9.13(1059)	222 ± 30

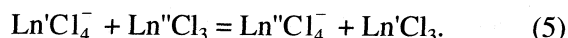
Примечания. В квадратных скобках указано соединение в конденсированном состоянии. Для реакций 3, 8 и 9 активность LuCl_3 определена по уравнению (3), для реакции 2 – по уравнению (2), для 4 – по результатам измерений, соответствующих заключительной стадии эксперимента с индивидуальным трихлоридом лютеция [3].

Погрешности в приведенной энергии Гиббса оценены по методике, изложенной в [10], и составляют (в кДж/моль): 8 (LnCl)₃, 15 (LnCl_4^-), 20 (Ln_2Cl_6), 30 (Ln_2Cl_7^-), 20 ($\text{Ln}'\text{Ln}''\text{Cl}_6$), 30 ($\text{Ln}'\text{Ln}''\text{Cl}_7^-$), 15 (AgCl_2^-), 35 (AgLnCl_4), 40 (AgLnCl_5^-). Предельные погрешности в энтальпиях реакций включают систематическую погрешность в термодинамических функциях, температуре и давлении.

Исследование систем обладает тем преимуществом, что в этом случае значительно расширяется круг рассматриваемых ионно-молекулярных равновесий. Наряду с реакциями вида



могут быть изучены различные обменные ионно-молекулярные и ионно-ионные реакции без участия ионов Cl^- , например



Изучение равновесий вида (5) оказывается важным и в связи со следующим обстоятельством. В экспериментах с чистым трихлоридом лютеция относительные интенсивности атомарных ионов хлора непрерывно уменьшались и через ~30 ч снижались до предела, определяемого чувст-

вительностью системы регистрации (2×10^{-18} А).

Так, вначале соотношение $I(\text{Cl}^-)/I(\text{LuCl}_4^-)$ составляло ~0.03–0.04, а к концу эксперимента 0.0009. В то же время изменений в отношениях интенсивностей ионных токов $I(\text{LuCl}_4^-)/I(\text{Lu}_2\text{Cl}_7^-)$ не наблюдалось.

Эффект уменьшения со временем ионных токов Cl^- , на наш взгляд, может быть обусловлен следующими причинами. В результате поверхностной диффузии на наружной поверхности крышки ячейки образуется слой вещества, эмиссия ионов Cl^- из которого вносит вклад в измеряемый ионный ток. Таким образом, в этих условиях рассчитываемые давления ионов Cl^- не будут соответствовать равновесным давлениям внутри эффузионной ячейки. Со временем вследствие конденсации трихлорида лютеция на более холодной поверхности вытягивающего электрода (коллиматора) эффективный диаметр коллимирующего отверстия уменьшается, что, в свою очередь, приводит к снижению вероятности регистрации неравновесных поверхностных ионов хлора. По этой причине измеренные на заключительной стадии эксперимента интенсивности ионных токов $I(\text{Cl}^-)$ должны, очевидно, приближаться к равновесным значениям. Действительно, значение энтальпии образо-

Таблица 3. Экспериментальные данные ($\ln K_p^\circ$ и T , К) и энтальпии реакций (кДж/моль) с участием серебросодержащих молекул и ионов

Реакция	$-\ln K_p^\circ (T, K)$	$\Delta_r H^\circ (298 K)$
$\text{AgDyCl}_4 = \text{AgCl} + \text{DyCl}_3$	10.54(1033), 10.83(1053), 1078(1026), 12.74(940), 11.83(1026)	187 ± 40
$\text{AgYbCl}_4 = \text{AgCl} + \text{YbCl}_3$	10.61(1033), 10.90(1053), 11.85(1004), 10.80(1020), 10.77(1026), 14.18(940), 11.69(1014), 11.08(1070), 11.76(1030), 12.56(1022)	190 ± 40
$\text{AgLuCl}_4 = \text{AgCl} + \text{LuCl}_3$	11.08(1033), 12.00(1053), 12.68(1004), 11.12(1020), 11.25(1026), 14.83(940), 12.02(1014), 11.38(1070), 12.06(1030), 12.84(1022)	183 ± 40
$\text{AgDyCl}_5^- = \text{Cl}^- + \text{AgDyCl}_4$	19.21(1014)	317 ± 45
$\text{AgYbCl}_5^- = \text{Cl}^- + \text{AgYbCl}_4$	19.65(1014)	322 ± 45
$\text{AgLuCl}_5^- = \text{Cl}^- + \text{AgLuCl}_4$	19.53(1014), 18.44(1070)	321 ± 45
$\text{AgDyCl}_5^- = \text{DyCl}_4^- + \text{AgCl}$	7.93(1014)	193 ± 45
$\text{AgYbCl}_5^- = \text{YbCl}_4^- + \text{AgCl}$	7.91(1014), 7.59(1070)	197 ± 45
$\text{AgLuCl}_5^- = \text{LuCl}_4^- + \text{AgCl}$	7.74(1014), 7.06(1070)	192 ± 45
$\text{AgDyCl}_5^- = \text{Cl}^- + \text{AgCl} + \text{DyCl}_3$	31.03(1014)	509 ± 45
$\text{AgYbCl}_5^- = \text{Cl}^- + \text{AgCl} + \text{YbCl}_3$	31.34(1014)	511 ± 45
$\text{AgLuCl}_5^- = \text{Cl}^- + \text{AgCl} + \text{LuCl}_3$	31.55(1014)	500 ± 45
$\text{AgDyCl}_5^- = \text{AgCl}_2^- + \text{DyCl}_3$	15.07(1014)	250 ± 45
$\text{AgYbCl}_5^- = \text{AgCl}_2^- + \text{YbCl}_3$	17.57(1014), 17.15(1027)	271 ± 45
$\text{AgLuCl}_5^- = \text{AgCl}_2^- + \text{LuCl}_3$	17.78(1014), 17.14(1027)	258 ± 45
$\text{AgCl}_2^- = \text{Cl}^- + \text{AgCl}$	13.77(1014)	240 ± 20
$\text{AgDyCl}_5^- + \text{Cl}^- = \text{DyCl}_4^- + \text{AgCl}_2^-$	-5.84(1014), -4.19(1027)	-41 ± 45
$\text{AgYbCl}_5^- + \text{Cl}^- = \text{YbCl}_4^- + \text{AgCl}_2^-$	-5.86(1014), -4.92(1027)	-43 ± 45
$\text{AgLuCl}_5^- + \text{Cl}^- = \text{LuCl}_4^- + \text{AgCl}_2^-$	-6.03(1014), -5.26(1027)	-44 ± 45

вания ионов LuCl_4^- , рассчитанное на основе этих измерений [3], оказалось в хорошем согласии с полученным в настоящей работе.

При исследовании индивидуального трихлорида диспрозия (в интервале 1005–1057 К) проследить изменение зависимости отношения $I(\text{Cl}^-)/I(\text{DyCl}_4^-)$ от времени ввиду сравнительно высокой летучести препарата нам не удалось. Однако здесь, как и в случае с LuCl_3 , вклад поверхностных ионов хлора в общий сигнал $I(\text{Cl}^-)$ также мог быть существенным. По сравнению с трихлоридами лютетия и диспрозия давление пара трихлорида иттербия на один–два порядка ниже (при $T = 1000$ К парциальные давления YbCl_3 , LuCl_3 и DyCl_3 равны соответ-

ственно 3.7×10^{-7} , 3.4×10^{-6} и 1.7×10^{-5} атм [2, 3]). Мы полагаем, что вследствие этого поверхностная диффузия у YbCl_3 должна быть выражена в меньшей степени. Тогда, используя трихлорид иттербия как основной компонент, можно свести к минимуму поверхностную диффузию в системах. Критерием того, что вклад от поверхностной диффузии пренебрежимо мал, может служить согласованность энтальпий образования ионов, вычисленных из реакций вида (4) и (5).

Энтальпии образования молекул и ионов. По энтальпиям реакций (табл. 2, 3) определены энтальпии образования газообразных молекул и ионов. Результаты расчетов энтальпий образования ионов по энтальпиям различных ионно-моле-

Таблица 4. Межатомные расстояния (r_i) и частоты колебаний (ν_i) молекул и ионов

Молекула или ион	Симметрия	r_i , нм	ν_i , см ⁻¹
DyCl ₃	D_{3h}	$r(\text{Dy}-\text{Cl}) = 0.247$ [7]	340(2), 328, 85(2), 58 [7]
YbCl ₃	D_{3h}	$r(\text{Yb}-\text{Cl}) = 0.243$ [7]	341(2), 331, 87(2), 60 [7]
LuCl ₃	D_{3h}	$r(\text{Lu}-\text{Cl}) = 0.241$ [8]	344, 330(2), 92(2), 61 [8]
Dy ₂ Cl ₆	D_{2h}	$r_t(\text{Dy}-\text{Cl}) = 0.247$, $r_b(\text{Dy}-\text{Cl}) = 0.266$	380, 360, 345, 340, 290(2), 280, 270, 110, 102, 85, 80, 65, 45, 40, 30, 15(2)
Yb ₂ Cl ₆	D_{2h}	$r_t(\text{Yb}-\text{Cl}) = 0.243$, $r_b(\text{Yb}-\text{Cl}) = 0.261$	385, 370, 350, 340, 295(2), 280, 270, 110, 105, 90, 80, 70, 45, 40, 30, 15, 10
Lu ₂ Cl ₆	D_{2h}	$r_t(\text{Lu}-\text{Cl}) = 0.241$, $r_b(\text{Lu}-\text{Cl}) = 0.259$	385, 370, 351, 345, 296(2), 280, 272, 118, 111, 94, 85, 73, 50, 40, 31, 15(2)
AgCl		$r(\text{Ag}-\text{Cl}) = 0.228$	343
AgDyCl ₄	C_{2v}	$r_t(\text{Dy}-\text{Cl}) = 0.247$, $r_b(\text{Dy}-\text{Cl}) = 0.266$, $r(\text{Ag}-\text{Cl}) = 0.250$	360, 340, 110, 102, 85, 80, 65(4), 45, 30
AgYbCl ₄	C_{2v}	$r_t(\text{Yb}-\text{Cl}) = 0.243$, $r_b(\text{Yb}-\text{Cl}) = 0.261$, $r(\text{Ag}-\text{Cl}) = 0.250$	370, 340, 110, 105, 90, 80, 70, 65(3), 45, 30
AgLuCl ₄	C_{2v}	$r_t(\text{Lu}-\text{Cl}) = 0.241$, $r_b(\text{Lu}-\text{Cl}) = 0.259$, $r(\text{Ag}-\text{Cl}) = 0.250$	370, 350, 118, 111, 94, 85, 73, 65(3), 50, 30
DyCl ₄ ⁻	T_d	$r(\text{Dy}-\text{Cl}) = 0.247$	378(3), 364, 64(2), 94(3)
YbCl ₄ ⁻	T_d	$r(\text{Yb}-\text{Cl}) = 0.243$	376(3), 379, 84(3), 82(2)
LuCl ₄ ⁻	T_d	$r(\text{Lu}-\text{Cl}) = 0.241$	382(3), 367, 102(3), 68(2)
Dy ₂ Cl ₇ ⁻	D_{3d}	$r(\text{Dy}-\text{Cl}) = 0.247$	486(2), 469(6), 121(2), 85(5), 71(3), 20(2)
Yb ₂ Cl ₇ ⁻	D_{3d}	$r(\text{Yb}-\text{Cl}) = 0.243$	477, 364(4), 272(2), 120(3), 100(5), 50(3), 20(2)
Lu ₂ Cl ₇ ⁻	D_{3d}	$r(\text{Lu}-\text{Cl}) = 0.241$	491(2), 470(6), 131(2), 76(5), 50(3), 20(2)
AgCl ₂ ⁻	$D_{\infty h}$	$r(\text{Ag}-\text{Cl}) = 0.243$	340, 245(2), 220
AgDyCl ₅ ⁻	C_{2v}	$r_t(\text{Dy}-\text{Cl}) = 0.247$, $r_b(\text{Dy}-\text{Cl}) = 0.266$, $r_t(\text{Ag}-\text{Cl}) = 0.240$, $r_b(\text{Ag}-\text{Cl}) = 0.250$	400(5), 190(2), 126(2), 52(6)
AgYbCl ₅ ⁻	C_{2v}	$r_t(\text{Yb}-\text{Cl}) = 0.243$, $r_b(\text{Yb}-\text{Cl}) = 0.261$, $r_t(\text{Ag}-\text{Cl}) = 0.240$, $r_b(\text{Ag}-\text{Cl}) = 0.250$	400(5), 195(2), 127(2), 54(6)
AgLuCl ₅ ⁻	C_{2v}	$r_t(\text{Lu}-\text{Cl}) = 0.241$, $r_b(\text{Lu}-\text{Cl}) = 0.259$, $r_t(\text{Ag}-\text{Cl}) = 0.240$, $r_b(\text{Ag}-\text{Cl}) = 0.250$	400(5), 197(2), 127(2), 54(6)

Примечания. Статистический вес основного электронного состояния (ρ) молекул и ионов принят равным статистическому весу основного электронного состояния атома Ln с учетом его мультиплетности [6]: 5 (Dy), 1 (Yb), 2 (Lu). Возбужденные электронные состояния во внимание не принимались. Для AgCl и AgCl₂⁻ принято, что $\rho = 1$. Согласно [7], симметрия молекул LnCl₃– D_{3h} . Индексы “ r ” и “ b ” относятся соответственно к концевой и мостиковой связям. Принято $r_b(\text{Ln}-\text{Cl}) = 1.075r_t(\text{Ln}-\text{Cl})$ [9]; углы $\angle(\text{Cl}-\text{Ln}-\text{Cl})_t = 112^\circ$ и $\angle(\text{Cl}-\text{Ln}-\text{Cl})_b = 76^\circ$ приняты равными соответствующим углам в Al₂Cl₆ [10]. Значения ν_i для Ln₂Cl₆ оценены исходя из соотношения частот колебаний в AlCl₃ [10], Al₂Cl₆ [10], LnCl₃ [7, 8] и Ln₂Cl₆. Молекулярные постоянные для AgCl взяты из [11].

Частоты колебаний молекул AgLnCl₄ оценены на основе анализа частот колебаний молекул LnCl₂ [11], Ln₂Cl₆ и AgCl [11]. Значения $r(\text{Ln}-\text{Cl})$ для ионов LnCl₄⁻ и Ln₂Cl₇⁻ приняты равным межъядерным расстояниям в молекулах LnCl₃. Частоты колебаний ионов LnCl₄⁻ и Ln₂Cl₇⁻ оценены по аналогии с NdCl₄⁻ и Nd₂Cl₇⁻ [12]. Одна частота не была оценена, так как учитывалось заторможенное внутреннее вращение, барьер которого принимался равным ~2 кДж/моль по аналогии с ионом Al₂F₇⁻ [13]. Вклад в термодинамические функции, обусловленный заторможенным вращением, рассчитывался по методике, описанной в [14].

Молекулярные параметры для AgCl₂⁻ оценены по аналогии с AgI₂⁻ [15].

Частоты колебаний ионов AgLnCl₅⁻ оценены на основе анализа частот колебаний ионов LnCl₄⁻, LnCl₃, BaCl₃⁻, Ba₂Cl₅⁻ [16] и AgCl₂⁻.

кулярных и ионно-ионных реакций оказались хорошо согласованными между собой, что позволяет считать полученные величины достаточно надежными. В качестве рекомендованных приня-

ты усредненные значения, представленные в табл. 5. Там же приведены литературные данные, используемые в расчетах. Энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ (298 К) соединений в конденсированном

Таблица 5. Энтальпии образования газообразных молекул и ионов, кДж/моль

Молекула	$-\Delta_f H^\circ$ (298 K)	Ион	$-\Delta_f H^\circ$ (298 K)
DyCl ₃	726 ± 5 [2, 4]	Cl ⁻	233.67 [10]
YbCl ₃	667 ± 8 [1, 2]	DyCl ₄ ⁻	1257 ± 15
LuCl ₃	669 ± 10 [3]	YbCl ₄ ⁻	1204 ± 15
Dy ₂ Cl ₆	1664 ± 12 [2, 4]	LuCl ₄ ⁻	1194 ± 10
Yb ₂ Cl ₆	1547 ± 20	Dy ₂ Cl ₇ ⁻	2235 ± 20
Lu ₂ Cl ₆	1538 ± 15 [3]	Yb ₂ Cl ₇ ⁻	2078 ± 20
DyYbCl ₆	1617 ± 20	Lu ₂ Cl ₇ ⁻	2067 ± 15
DyLuCl ₆	1615 ± 20	DyYbCl ₇ ⁻	2165 ± 25
LuYbCl ₆	1546 ± 20	DyLuCl ₇ ⁻	2158 ± 35
AgCl	-92.5 ± 4 [18]	LuYbCl ₇ ⁻	2078 ± 25
AgDyCl ₄	821 ± 40	AgDyCl ₅ ⁻	1369 ± 45
AgLuCl ₄	760 ± 40	AgYbCl ₅ ⁻	1316 ± 45
AgYbCl ₄	764 ± 40	AgLuCl ₅ ⁻	1306 ± 45
		AgCl ₂ ⁻	383 ± 20

состоянии -998.2 ± 1.2 (DyCl₃); -960 ± 3 (YbCl₃); -954 ± 8 кДж/моль (LuCl₃), необходимые для вычисления энтальпий гетерофазных реакций, взяты соответственно из [19–21].

Принятое значение $\Delta_f H^\circ(\text{YbCl}_4^-, 298 \text{ K})$ хорошо согласуется с ранее определенными для индивидуального трихлорида иттербия величинами -1196 ± 20 [2], -1211 ± 30 [1], а $\Delta_f H^\circ(\text{Yb}_2\text{Cl}_7^-, 298 \text{ K}) = -2078 \pm 30$ [2] совпадает с принятой здесь величиной. Что касается энтальпий образования ионов DyCl₄⁻ и Dy₂Cl₇⁻, полученных при исследовании чистого трихлорида диспрозия (-1204 ± 15 и -2164 ± 30 соответственно [2, 4]), то они требуют корректировки. Причиной несогласованности ранее определенных и полученных в данной работе величин является, по-видимому, частичная регистрация поверхностных ионов Cl⁻ в случае DyCl₃ [2, 4]. Различие в энтальпиях образования ионов DyCl₄⁻, вычисленных по реакциям (4) для чистого трихлорида диспрозия и для системы II, составляет ~50 кДж/моль. Такое же расхождение в энтальпии образования наблюдалось бы для ио-

на LuCl₄⁻, если сравнивать результаты расчета по интенсивностям ионных токов, измеренных в начальной стадии эксперимента для чистого LuCl₃ и системы I. Недавно проведенные в нашей лаборатории исследования трихлорида тербия и системы TbCl₃–DyCl₃ показали, что поправка в те же 50 кДж/моль необходима для согласования энтальпии образования TbCl₄⁻, вычисленной для чистого TbCl₃ по реакции (4) и для системы TbCl₃–DyCl₃ по обменной реакции (5). Если предположить, что и для других трихлоридов лантанидов поправка в энтальпии образования ионов LnCl₄⁻ того же порядка, то можно, в частности, вместо грубой оценки $\Delta_f H^\circ(\text{HoCl}_4^-, \text{г}, 298 \text{ K}) \leq -1191$ и $\Delta_f H^\circ(\text{Ho}_2\text{Cl}_7^-, \text{г}, 298 \text{ K}) \leq -2127$ кДж/моль [22] рекомендовать величины -1240 ± 20 и -2200 ± 30 кДж/моль соответственно.

Энтальпия сублимации трихлорида иттербия в виде димера. Комбинация энтальпии образования газообразной молекулы Yb₂Cl₆ и энтальпии образования трихлорида иттербия в конденсированном состоянии дает энтальпию сублимации в виде димерных молекул $\Delta_s H^\circ(\text{Yb}_2\text{Cl}_6, 298 \text{ K}) = 373 \pm 20$ кДж/моль. Это значение является более надежным по сравнению с ранее определенным (418 ± 20 кДж/моль [2]) на основе единичного измерения.

Таким образом, насыщенный пар над системами трихлоридов иттербия, лютеция и диспрозия представлен разнообразными молекулами и отрицательно заряженными ионами. Впервые обнаружены смешанные молекулы и ионы, содержащие в своем составе различные атомы лантанидов, а также атомы серебра. Исследованы различные реакции с участием нейтральных и заряженных компонентов пара и по III закону термодинамики рассчитаны энтальпии реакций и энтальпии образования газообразных молекул и ионов. Скорректированы величины энтальпий образования ионов DyCl₄⁻, Dy₂Cl₇⁻, HoCl₄⁻ и Ho₂Cl₇⁻, полученных для чистых трихлоридов диспрозия и гольмия [2, 4, 22]. Уточнена энтальпия сублимации трихлорида иттербия в виде димера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного центра грантов в области фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском университете (раздел “Химия”, грант № 95-0-9.3-12).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов А.Ю., Кудин Л.С., Погребной А.М. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 216.

2. Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Kuznetsov A.Yu. et al. // High Temperatures-High Pressures. 1997. V. 29. P. 389.
3. Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F. // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1997. V. 11. P. 1536.
4. Кузнецов А.Ю., Бутман М.Ф., Кудин Л.С. и др. // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 5. С. 731.
5. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочное изд. / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965. 460 с.
6. Martin W.S., Zalubas R., Hagan L. Atomic Energy Levels // The Rare-Earth Elements. NSRDS-NBS60. National Bureau of Standards. Washington. D. C., 1978. 411 p.
7. Myers C.E., Graves D.T. // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 4. P. 436.
8. Засорин Е.З. Молекулярная структура ряда простых неорганических соединений по данным высокотемпературной газовой электронографии: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1990. 37 с.
9. Краснов К.С., Соломоник В.Г., Морозов Е.В. // Теплофизика высоких температур. 1972. Т. 10. № 4. С. 760.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Спр. изд. в 4-х т. / Под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейц, В.А. Медведева и др. 3-е изд., перераб. и расшир. М.: Наука, 1978–1984.
11. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Спр. изд. / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 446 с.
12. Кудин Л.С., Погребной А.М., Бурдуковская Г.Г. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 908.
13. Гусаров А.В., Пятенко А.Т., Горохов Л.Н. // Теплофизика высоких температур. 1980. Т. 18. № 5. С. 961.
14. Годнев И.Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: ИТТЛ, 1956. 419 с.
15. Погребной А.М., Кудин Л.С., Бурдуковская Г.Г. // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 5. С. 907.
16. Кудин Л.С., Бутман М.Ф., Бурдуковская Г.Г. и др. // Структура и свойства молекул. Межвузовск. сб. науч. тр. Иваново: Ивановск. химико-технологическ. ин-т, 1988. С. 146–151.
17. Иорши В.С. Термодинамические функции DyCl_3 , YbCl_3 , LuCl_3 . ИВТАНТЕРМО-96. Банк данных. М., 1996.
18. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Спр. изд. / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
19. Тифлова Л.А., Медведева Л.Р., Монаенкова А.С., Горюшкин В.Ф. // Тез. докл. 12-й Всесоюз. конф. по химической термодинамике и калориметрии. 13–15 сентября. 1988. Горький, 1988. Ч. 1. С. 32.
20. Kim Y.C., Oishi Y. // J. Less-Common Metals. 1979. V. 65. № 2. P. 199.
21. Термические константы веществ. Спр. изд. Вып. 1–10 / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1981.
22. Кузнецов А.Ю., Кудин Л.С., Погребной А.М. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 540.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ГЛУБИНА АКТИВНОГО СЛОЯ
ВАНАДИЕВЫХ СЕРНОКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 1999 г. С. В. Иваненко

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

Поступила в редакцию 06.06.97 г.

Изучена каталитическая активность в реакции окисления диоксида серы расплавов системы $K_2S_2O_7-V_2O_5$, нанесенных на дисперсный носитель (белая сажа) и кварцевое стекловолокно. Определены кинетическая и диффузионная области протекания реакции в жидкой пленке активного компонента, найдены эффективные коэффициенты диффузии в ней, а также в образованных расплавом и частицами носителя непористых агрегатах. Установлено хорошее согласие полученных данных с теоретическими представлениями о протекании реакции в жидкой пленке. Обсуждены причины имеющихся в литературе противоречий, касающихся эффективной глубины работающего слоя ванадиевых сернокислотных катализаторов.

В условиях протекания реакции окисления диоксида серы активный компонент ванадиевых катализаторов представляет собой расплав в системе полисульфат щелочного металла (чаще всего калия)–пентаоксид ванадия ($V_2O_5 \cdot nMe_2SO_4 \cdot mSO_3$), распределенный по поверхности твердого кремнеземного носителя (SiO_2). При этом реагенты (SO_2 , O_2) и продукт реакции (SO_3) за счет диффузии способны реагировать не только на границе раздела газа и расплава, но и в глубине пленки активного компонента.

Как показано в работе [1] для катализаторов на носителе силикагеле, глубина работающего слоя активного компонента (мольное отношение $K : V = 3$), соответствующая границе между кинетической и переходной областью протекания реакции, при $485^\circ C$ составляет 600 Å. Поскольку в катализаторах, приготовленных на основе высокодисперсного носителя, определение толщины слоя расплава с достаточной точностью затруднено, в работе [2] процесс окисления SO_2 изучали на пленках расплава активного компонента с измеримой наружной поверхностью (насадка из трубок или горизонтальные тарелки из кварцевого стекла, которые для лучшей смачиваемости предварительно обрабатывали расплавом едкого кали). Эти исследования показали результаты, несколько отличные от полученных в [1]: при той же температуре испытания глубина работающего слоя активного компонента оказалась равной 0.2–0.25 мкм, а удельная каталитическая активность единицы объема активного компонента в кинетической области была в 2–3 раза ниже, чем для активного компонента нанесенного на силикагель. Более низкую глубину работающего слоя, полученную в [1], авторы [2] объясняют неравномерностью распределения активного компонента на дисперсном носителе, что, на наш

взгляд, является весьма спорным (см. далее по тексту статьи). Отмечается также, что силикагель может влиять на каталитическую активность через образование поверхностных соединений с активным компонентом. Впоследствии в работах [3, 4] активный компонент наносили на матированную поверхность трубок из боросиликатного стекла пирекс. Было определено, что эффективно используемая реагентами толщина пленки в неподвижном расплаве (мольное отношение $K : V = 5$, температура 800 K) составляет 4 мкм, а в стекающем по трубке расплаве – до 7.4 мкм [3]. Утверждается, что это может быть связано с существенным занижением имеющихся в литературе данных.

Цель настоящей работы – изучение активности расплавов в системе $K_2S_2O_7-V_2O_5$ при различных мольных отношениях $K : V$, толщинах пленки и температурах, что может уточнить сведения о диффузионных явлениях, протекающих при каталитическом окислении SO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя в катализаторах различного состава использовали белую сажу (кремнегель с удельной поверхностью $35 \text{ м}^2/\text{г}$, имеющий глобулярное строение), тщательно отмытую от примесей солей натрия и фтора, и кварцевое стекловолокно с диаметром нитей $10 \pm 2 \text{ мкм}$ (удельная поверхность $0.17 \text{ м}^2/\text{г}$). Волокно нарезали на отрезки длиной $\sim 1 \text{ мм}$, при этом получалась стекловата. В качестве других исходных компонентов для приготовления образцов применяли гидросульфат калия $KHSO_4$ и сульфат ванадила $VOSO_4 \cdot 2H_2O$ марки “ч. д. а”.

Для приготовления катализаторов на белой саже смесь компонентов увлажняли (при этом

происходило полное растворение KHSO_4 и $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), сушили при 120°C , вновь тщательно перемешивали и таблетировали сухим прессованием шихты под давлением 50 МПа в сплошные цилиндрики диаметром 6 мм, которые затем подвергали термообработке при подъеме температуры до 500°C . Далее катализатор дробили и рассеивали на фракции 0.2–0.25 и 0.4–0.5 мм. Химическим анализом проверяли содержание V_2O_5 . Удельную поверхность образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота.

Катализаторы на волокне готовили следующим образом. Растворы с известной концентрацией KHSO_4 и VOSO_4 в определенном количестве наносили на навеску стекловаты в фарфоровом тигле (отношение масс ваты и раствора составляло ~ 1). Затем путем многократного нажатия торцом стеклянной палочки вату тщательно перемешивали с раствором до тех пор, пока не оставалось сухих участков; при этом раствор равномерно пропитывал вату. Далее тигель ставили в печь для сушки и прокаливания образца, который периодически в течение всего периода термообработки продолжали слегка перемешивать. Полученный катализатор вновь взвешивали (так как имели место неизбежные потери), и определяли его активность. Навеска катализатора составляла ~ 0.15 г, что соответствовало общей геометрической поверхности ~ 0.025 м² в малом реакционном объеме и легко обеспечивало поддержание одинаковой температуры в реакционной зоне. Если на белой саже активный компонент распределялся тонким слоем, то на стекловате удавалось получить более толстые пленки, избегая образования непористых агрегатов, заполненных расплавом и частицами носителя, поскольку число контактов между волокнами вследствие высокой доли свободного объема (≥ 0.9) во много раз ниже, чем между глобулами.

Активность катализаторов измеряли в установке, состоящей из предварительного и основного реакторов, при снятии диффузионных торможений у поверхности и в порах частиц (для катализаторов на белой саже). Начальная концентрация SO_2 в газо-воздушной смеси составляла 8 об. % (соответственно 19.3 об. % O_2). При температурах опытов 770 и 873 К равновесные степени превращения составляли 0.955 и 0.793. Среднюю степень превращения в слое катализатора поддерживали на уровне 0.85 (770 К) и 0.7 (873 К). При оценке активности катализатора в расчете на 1 г V_2O_5 использовали кинетическую функцию, где зависимость скорости реакции (r , см³ SO_2 /(г V_2O_5 с)) от исходного состава смеси и текущей степени превращения SO_2 в $\text{SO}_3(x)$ выражается отдельными сомножителями:

$$r = adx/d\tau_v = k_v p_{\text{SO}_2}^\circ (x_p - x) = k_v a p (x_p - x), \quad (1)$$

Таблица 1. Значения удельной поверхности катализаторов (м²/г) при различных содержаниях активного компонента (c_a) и концентрациях V_2O_5 в активном компоненте (y , мол. доли)

c_a , мас. %	$y = 0.10$	$y = 0.20$	$y = 0.25$	$y = 0.33$
8.9	23.3	25.8	18.4	18.4
30.0	12.8	14.4	15.0	9.7
45.0	–	4.9	–	4.3

Таблица 2. Коэффициенты скорости реакции для катализаторов на белой саже (k_v , см³ SO_3 /(г V_2O_5 с кПа) при 770 и 873 К

c_a , мас. %	$y = 0.10$		$y = 0.20$		$y = 0.25$		$y = 0.33$	
	770 К	873 К	770 К	873 К	770 К	873 К	770 К	873 К
8.9	2.03	4.43	3.84	7.91	4.12	9.13	3.98	10.3
30.0	2.07	4.40	3.85	7.90	4.10	8.75	3.95	9.20
45.0	–	–	3.80	7.51	–	–	2.59	5.09

где a – объемная доля SO_2 в исходной смеси, не прошедшей контактирования; τ_v – модифицированное время контактирования, равное отношению массы V_2O_5 в катализаторе к расходу смеси U_0 до контактирования, г V_2O_5 / см³ газа; k_v – коэффициент скорости реакции в расчете на 1 г V_2O_5 в катализаторе, пропорциональный константе скорости любого кинетического уравнения, включающего текущие парциальные давления реагентов, см³ SO_3 /(г V_2O_5 с кПа); $p_{\text{SO}_2}^\circ$ – парциальное давление SO_2 в исходной смеси, кПа; x_p – равновесная степень превращения; p – общее давление смеси, кПа.

Значение k_v определяли, используя интегральную форму уравнения (1)

$$k_v = \frac{U_0}{m_v P} \ln \left(\frac{x_p - x_1}{x_p - x_2} \right), \quad (1a)$$

где m_v – масса V_2O_5 в катализаторе, г; x_1 и x_2 – соответственно степени превращения до и после основного реактора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены значения удельной поверхности для образцов на белой саже, а в табл. 2 – значения коэффициентов скорости реакции k_v .

Анализ представленных данных показывает, что кинетическая область протекания реакции реализуется в широком диапазоне содержаний активного компонента. Лишь при повышенной концентрации V_2O_5 в активном компоненте

Таблица 3. Некоторые характеристики расплавов активного компонента при 770 и 873 К (значения k_l – в кинетической области)

c_v , мас. доли	ρ_a , г/см ³		k_v , см ³ /(г с кПа)		k_g , с ⁻¹	
	770 К	873 К	770 К	873 К	770 К	873 К
0.0737	2.06	2.00	2.07	4.43	89.8	212
0.152	2.12	2.06	3.85	7.91	354	802
0.193	2.16	2.10	4.12	9.13	491	1200
0.264	2.26	2.20	3.98	10.3	678	1940

(0.33 мол. доли) наблюдается снижение коэффициента скорости реакции с увеличением толщины его пленки (l). Значение l на основании модели равномерного распределения активного компонента по поверхности носителя рассчитывается по формуле

$$l, \text{ мкм} = c_a/s_{\text{уд}}\rho_a, \quad (2)$$

где c_a – массовая доля активного компонента в катализаторе; $s_{\text{уд}}$ – удельная поверхность катализатора, м²/г; ρ_a – плотность активного компонента, г/см³ (см. табл. 3).

Специальными опытами было установлено, что при постоянстве концентрации кислорода в газовой смеси снижение активности в расчете на 1 г V₂O₅ с увеличением толщины пленки активного компонента становится более значительным при низких исходных концентрациях SO₂. Отсюда следует, что при меньшей концентрации диоксида серы в расплаве он успевает прореагировать в более тонком приповерхностном слое активного компонента, чем в случае более высокой концентрации SO₂. Таким образом, в изучаемых нами условиях степень использования активного компонента определяется диффузией SO₂, а не кислорода, как полагали авторы работ [1, 2]. Тогда дифференциальное уравнение, описывающее диффузию, сопровождаемую реакцией, будет иметь вид

$$k_l[\text{SO}_2]_0(x_p - x)sdl = -D(d^2x/dl^2)[\text{SO}_2]_0sdl, \quad (3)$$

где k_l – коэффициент скорости реакции в расчете на единицу объема жидкого активного компонента, с⁻¹; $[\text{SO}_2]_0$ – равновесная концентрация растворенного SO₂, моль/см³, соответствующая его парциальному давлению $p_{\text{SO}_2}^0$; s – поверхность зеркала активного компонента, см²; l – толщина его пленки, см; D – коэффициент молекулярной диффузии SO₂ в активном компоненте, см²/с.

Связь между коэффициентом скорости реакции k_v , определенным в отсутствие каких-либо

диффузионных торможений реакции, и k_l в уравнении (3) имеет вид

$$k_l = k_v c_v \rho_a / 22400H = k_v c_v \rho_a RT / 22400A = k_v c_v \rho_a 101.3 T / 273A, \quad (4)$$

где c_v – массовая доля V₂O₅ в активном компоненте (см. табл. 3); H – коэффициент растворимости SO₂ в нем, моль/см³ кПа; $A = HRT$ – относительный коэффициент растворимости, равный отношению концентраций SO₂ (моль/см³) в активном компоненте и в газовой фазе; $R = 8312$ кПа см³/(моль К) – универсальная газовая постоянная.

Если в уравнении (3) разность $(x_p - x)$ заменить на z , то получим диффузионно-кинетическую модель необратимой реакции первого порядка ($k_l z = Dd^2z/dl^2$), для которой безразмерный параметр (модуль Тиле), определяющий степень использования пленки активного компонента, имеет вид

$$h = l(k_l/D)^{1/2} = l(k_v c_v \rho_a 101.3 T / 273A)^{1/2} = l(k_g/A)^{1/2}, \quad (5)$$

где $\Delta = AD = HDRT$ – эффективный коэффициент диффузии SO₂ с учетом его растворимости в расплаве, см²/с; $k_g = Ak_l = k_v c_v \rho_a 101.3 T / 273$ – определяемый экспериментально коэффициент скорости реакции в расчете на единицу объема активного компонента (табл. 3), но при использовании значений концентрации SO₂ не в расплаве (как для k_l), а в газовой фазе, с⁻¹ (точнее моли SO₂/(с см³ активного компонента, деленные на моли SO₂/см³ газа).

Если сравнить значения эффективных коэффициентов диффузии SO₂, O₂ и SO₃ по данным работы [3], то оказывается, что для SO₂ и O₂ они одинаковы, а для SO₃ на порядок выше (вследствие высокой растворимости последнего). Поскольку в наших опытах кислород был в избытке по отношению к SO₂, становится ясным, почему диффузия кислорода не лимитировала реакцию в пленке активного компонента.

Известно, что надежные значения эффективного коэффициента диффузии можно получить, варьируя площадь поверхности катализатора, а значит, и толщину пленки в достаточно широких пределах. Для состава с 0.33 мол. доли V₂O₅ все же возможно оценить величину Δ , когда подложкой служит белая сажа. Согласно данным табл. 2, степень использования расплава при его содержании в катализаторе 45 мас. % и температуре 770 К составляет 2.59 : 3.98 = 0.651, а при 873 К – 5.09 : 10.3 = 0.494. Из графика теоретической зависимости степени использования активного ком-

Таблица 4. Характеристики расплавов активного компонента, нанесенных на кварцевое волокно, при 770 и 873 К

у, мол. доли	l, мкм	k _v , см ³ /(г с кПа)		η		Δ, мкм ² /с		l, мкм (h = 0.5)	
		770 К	873 К	770 К	873 К	770 К	873 К	770 К	873 К
0.10	0.25	1.70	2.85	0.821	0.636	8.3	7.3	0.18	0.12
	0.50	1.27	2.06	0.614	0.460	10.7	12.1		
	1.00	0.739	1.15	0.357	0.257	11.5	14.1		
	2.20	0.346	0.505	0.167	0.114	12.2	13.5		
0.20	0.20	2.50	4.03	0.651	0.509	8.4	9.4	0.09	0.07
	0.50	1.45	2.36	0.378	0.298	13.1	17.8		
	1.59	0.419	0.623	0.109	0.079	10.7	12.6		
0.25	0.25	2.11	3.29	0.512	0.360	9.5	9.7	0.08	0.05
	0.50	1.35	2.00	0.328	0.219	13.2	14.4		
	1.93	0.319	0.491	0.077	0.054	11.0	12.9		
0.33	0.21	2.05	3.20	0.515	0.311	8.7	8.3	0.06	0.04
	1.5	0.324	0.538	0.081	0.052	10.2	11.9		
	1.8	0.286	0.469	0.072	0.045	11.4	13.0		

понента η от h (рассматривается как бесконечная пластина

$$\eta = \frac{e^h - e^{-h}}{h(e^h + e^{-h})} \quad (6)$$

значения h равны соответственно 1.3 (при 770 К) и 1.95 (при 873 К). Из уравнения (5) находим значения Δ = 0.88 (770 К) и 1.12 мкм²/с (873 К). Если воспользоваться данными [1] по активности катализаторов на силикагелях (они приведены в работе [2] после обработки по кинетическому уравнению Борескова–Иванова), то после перевода константы скорости реакции в коэффициент скорости согласно уравнению (1) значение k_g составит 295 с⁻¹ (при 758 К), а каталитическая активность единицы поверхности зеркала активного компонента k_s в глубокой диффузионной области протекания реакции (толстые пленки активного компонента) имеет разброс значений в пределах (2–4) × 10⁻⁵ м/с (точнее моли SO₂/(м² с), деленные на моли SO₂/м³ газа). Поскольку в глубокой диффузионной области h = 1/η, то из уравнения (5) имеем

$$\Delta = l^2 k_g / h^2 = l^2 k_g \eta^2 = l^2 k_g^2 \eta^2 / k_g = k_s^2 / k_g. \quad (7)$$

Отсюда получаем, что при 758 К и 0.25 мол. доли V₂O₅ в расплаве Δ = 1.35–5.42 мкм²/с. Полученные значения, вероятно, относятся к непористым агрегатам из частиц носителя и расплава, имеющим различные размеры, характерные для того или иного образца.

В табл. 4 приведены характеристики катализаторов на кварцевом волокне. Толщину пленки активного компонента определяли по уравнению

$$l = R[(1 + V_a/V_s)^{1/2} - 1] = R[(1 + c_a \rho_s / c_s \rho_a)^{1/2} - 1], \quad (8)$$

где R – средний радиус волокон (5 мкм); V, c и ρ – соответственно объемы, массовые концентрации и плотности активного компонента (индекс “a”) и носителя (индекс “s”) в катализаторе (ρ_s = 2.3 г/см³).

Степень использования расплава (рис. 1) определяли делением коэффициентов скорости реакции из табл. 4 на коэффициенты скорости из табл. 3. Значения эффективного коэффициента диффузии находили по уравнению (5). Полученные на волоконном катализаторе значения Δ (табл. 4) выше, чем для катализатора на дисперсном носителе, поскольку пленка активного компонента на волокне не образует с ним непористых агрегатов. При малых расчетных толщинах пленки расплава значения Δ оказывались зани-

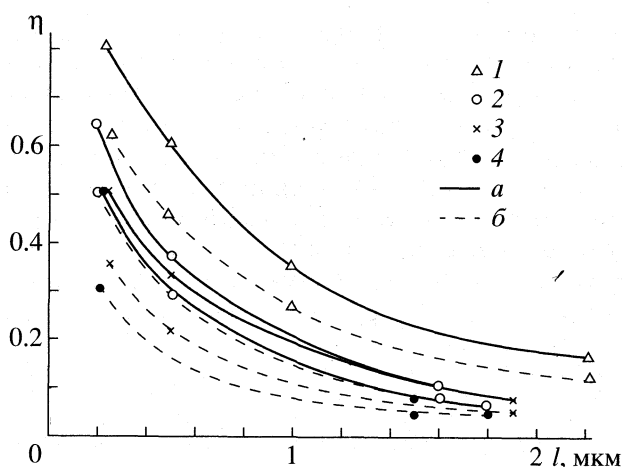


Рис. 1. Зависимости степени использования пленки расплава активного компонента от ее толщины при 770 (a) и 873 К (б) и различном содержании V₂O₅: 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.25, 4 – 0.33 мол. доли.

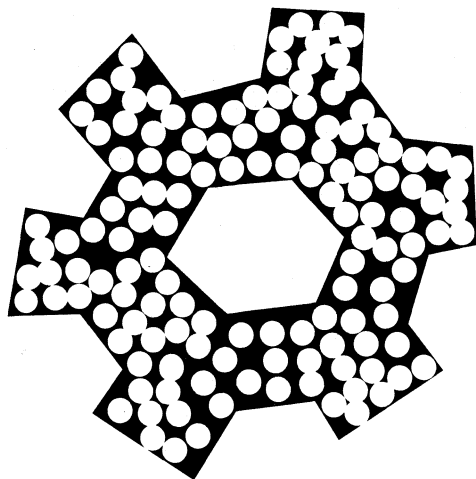
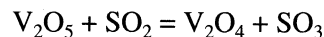


Рис. 2. Схема макроструктуры катализатора, образованной непористыми агрегатами активного компонента (темные участки) и носителя (светлые участки).

женными. Причиной этого могла быть неустойчивость тонких пленок, при разрыве которых образуются более толстые капли. Образование капель на кварцевой подложке легко наблюдать, это явление описано, например, в работе [5]. Следует отметить, что на массивных подложках толщина капель гораздо выше, чем на тонком волокне. Если с этой точки зрения обратиться к данным [2, 3], то можно предположить, что зависимость $\eta(l)$ оказывалась искаженной вследствие неравномерности распределения расплава на кварцевой или стеклянной подложке (на это указывается и в работе [2]¹). В этом случае значения активности при малых расчетных толщинах пленки окажутся заниженными² и создастся впечатление, что степень использования толстых пленок высока. Отсюда оказываются искаженными (завышенными) значения Δ .

Из данных табл. 4 видно, что величина Δ практически не меняется для расплавов с разным содержанием V_2O_5 , хотя известно, что их вязкость возрастает с увеличением c_V [6], а значит, должен снижаться коэффициент молекулярной диффузии. Поскольку $\Delta = AD$, можно полагать, что при этом возрастает относительный коэффициент растворимости SO_2 за счет образования комплексов $V_2O_5 \cdot SO_2$ [3]. Однако в промежуточных стадиях механизма реакции участвуют не сами

комплексы, а находящиеся с ними в равновесии “свободные” молекулы SO_2 , поскольку энергия активации промежуточной стадии



при этом снижается на величину теплоты образования комплекса $V_2O_5 \cdot SO_2$ [7].

В работе [8] указывается на высокую растворимость SO_2 в расплавленном дисульфате калия ($H \approx 5 \times 10^{-3}$ г/(см³ атм) или 7.8×10^{-7} моль/(см³ кПа) при 440°C, что соответствует $A = 4.6$. При этом растворимость, выраженная через H , возрастает с увеличением температуры. Методика определения растворимости в работе [8] не приводится. Мы поставили специальные опыты, барботируя диоксид серы из баллона в расплав дисульфата калия при 440 и 500°C. Время барботажа составляло 1 ч в каждом опыте, а скорость пропускания газа была достаточно высокой, чтобы расплав успел насытиться до равновесия. Во время пропускания газа пипеткой из кварцевого стекла отбирали пробы расплава по 0.3 г, которые сразу же выливали в колбу со слабо окрашенным подкисленным раствором перманганата калия. Обесцвечивания раствора при этом не наблюдали, и растворимость SO_2 не удалось определить, поскольку она оказалась слишком низкой. Поэтому можно считать, что концентрация растворенного SO_2 пропорциональна его парциальному давлению в газе и концентрации в расплаве пентаоксида ванадия. Учитывая, что для расплавленных солей $D \approx 10^{-5}$ см²/с (10³ мкм²/с), на основании данных табл. 4 можно полагать, что $A \approx 0.01$ для состава с 0.1 мол. доли V_2O_5 и увеличивается с ростом c_V (одновременно возрастает вязкость расплава и снижается значение D).

Практически полное использование пленки расплава соответствует значению $h = 0.5$. Соответствующая глубина пленки оказывается зависимой от состава активного компонента и температуры (табл. 4).

В работе [9] рассмотрена модель катализатора на пористом носителе с достаточно высокой степенью его заполнения активным компонентом в виде системы непористых сферических агрегатов, включающих частицы носителя и расплав. Поскольку агрегаты соприкасаются друг с другом, можно полагать, что стенки капилляров образованы пластинками непористых агрегатов (рис. 2). Толщину стенки агрегата уже нельзя рассчитывать по формуле (2), поскольку в его состав включен не только активный компонент, но и носитель. В данном случае определяющим размером агрегата будет

$$l = 1/\rho_{\text{агр}} s_{\text{уд}}, \quad (9)$$

где $\rho_{\text{агр}}$ — истинная плотность агрегата, равная плотности катализатора, а $s_{\text{уд}}$ — удельная поверх-

¹ Корректировка к одному и тому же составу активного компонента (см. ниже) несколько сближает активности образцов катализаторов на силикагеле и кварцевом стекле ($c_V = 0.193$ и 0.17 мас. доли соответственно [2]) в кинетической области.

² В работах [2, 3] указывается, что активность единицы объема расплава на гладких подложках ниже, чем для катализаторов на дисперсных носителях. Данный факт также может быть объяснен неточными значениями расчетных толщин тонких пленок на гладких подложках.

ность агрегатов, равная удельной поверхности катализатора при достаточно высоком содержании в нем активного компонента.

Если принять, что $\rho_a \approx \rho_{\text{агр}}$, определяющий размер по формуле (9) будет в $1/c_a$ раз больше, чем по формуле (2) (при $c_a = 0.45$ в 2.22 раза). Согласно уравнению (5), найденное ранее значение Δ для катализатора на белой саже возрастет в $2.22^2 = 4.9$ раза и составит 4.3 (при 770 К) и 5.5 $\text{мкм}^2/\text{с}$ (при 873 К). Эти значения ниже приведенных в табл. 4 соответственно в 2.6 и 2.3 раза. Поскольку в агрегате имеется непроницаемый для растворенного газа носитель, объемная доля расплава в агрегате ε является эквивалентом пористости. Агрегат также характеризуется коэффициентами извилистости τ и формы ζ каналов, заполненных расплавом, т.е.

$$\Delta_{\text{агр}} = \varepsilon \Delta / \tau \zeta. \quad (10)$$

Принимая сферическую форму частиц белой сажи, имеем [10]

$$\varepsilon = 0.693 - 0.0372 N_k, \quad (11)$$

где N_k – координационное число частиц носителя в агрегате. При $\varepsilon \approx c_a = 0.45$ значение $N_k = 6.5$, а $\tau \zeta = 1.17$, что вполне согласуется с моделью агрегата. Следует отметить, что при более низких содержаниях активного компонента в катализаторе агрегаты также могут образовываться, при этом их значение ε соответственно будет ниже, а плотность упаковки частиц носителя выше. Приближенная оценка дает связь между коэффициентом сокращения поверхности α (отношение удельной поверхности исходного носителя к удельной поверхности катализатора) и числом слоев глобул в пластинках агрегата n в виде $\alpha = 3n$. При дальнейшем увеличении отношения количества носителя к количеству активного компонента в агрегатах появляются газовые поры, облегчающие диффузию в агрегат. В конечном счете модель агрегата превращается в модель “равномерно” распределенной по носителю пленки активного компонента, где на самом деле пленка имеет разную толщину (большую в местах контакта глобул носителя).

Различные составы расплавов, по-видимому, ведут себя по-разному при взаимодействии с частицами носителя в момент плавления. Из табл. 1, 2 следует, что при 0.2 мол. доли V_2O_5 в расплаве ($c_a = 0.45$) удельная поверхность катализатора несколько выше, а активность близка к определяемой в кинетической области, в отличие от состава с 0.33 мол. доли V_2O_5 . Возможно, что при формировании катализатора на стадии плавления кристаллов активных составляющих более вязкие расплавы с высоким содержанием V_2O_5 силой трения увлекают частицы носителя в области, за-

нимаемые будущими непористыми агрегатами³. Менее вязкие расплавы в меньшей степени искажают структуру высушенного пористого тела. При этом сохраняется меньшее координационное число глобул носителя, и в агрегате остаются газовые поры.

Снижение коэффициента скорости реакции k_v с разбавлением V_2O_5 в расплаве $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (табл. 3) аналогично полученному нами ранее при 485°C в работе [12] и связано с распадом активных биядерных комплексов ванадия на моноядерные, не участвующие в промежуточных стадиях механизма реакции. Тогда, согласно уравнению (5), коэффициент скорости реакции k_g при низких концентрациях V_2O_5 будет пропорционален c_v почти во второй степени. В глубокой диффузионной области протекания реакции на толстых пленках расплава степень использования внутренней поверхности $\eta = 1/h = (\Delta/k_g)^{1/2}/l$ будет обратно пропорциональна c_v , величина $k_s = \eta k_g l$ прямо пропорциональна c_v , а наблюдаемое значение $\eta k_v = 273 \eta k_g / c_v \rho_a 101.37$ почти не будет зависеть от c_v .

В работе [4] активный компонент наносили на матированную поверхность пирексовой трубки слоем 3 мкм . При этом был обнаружен значительный скачок наблюдаемого значения k_v (ηk_v) в интервале концентраций V_2O_5 в расплаве 0.1–0.16 мол. доли. Согласно данным настоящей работы, на пленке толщиной 3 мкм реализуется глубокая диффузионная область протекания реакции, и не должно наблюдаться существенной зависимости ηk_v от c_v . Поэтому при анализе данных [4] возможны два варианта: либо занижена активность образцов с содержанием $\text{V}_2\text{O}_5 < 0.1$ мол. доли, либо завышена активность при > 0.16 мол. доли V_2O_5 . Первый вариант можно попытаться объяснить следующим образом. Протравленная расплавом щелочи поверхность стекла, безусловно, оказывается гидратированной после промывки водой. По данным [4], поверхность кремнезема, покрытая ОН-группами, адсорбирует комплексы ванадия, образуя с ними поверхностные соединения. Соответственно активный компонент должен заметно обедняться по ванадию именно при низких исходных концентрациях V_2O_5 в нем, при этом растворимость SO_2 также снижается, что ведет к замедлению диффузии в активную зону на границе раздела носитель–активный компонент. Возможно также влияние примесей в стекле пирекс на получаемые результаты при работе с малыми количествами ванадия.

³ В работе [11] дано не вполне точное объяснение роста вязкости расплава активного компонента во времени, из [11] следует, что вязкость в основном возрастала вследствие десорбции SO_3 и частичного перехода дисульфата щелочного металла в сульфат. Десорбция кислорода и соответственно восстановление части V_2O_5 до V_2O_4 , по-видимому, влияли на увеличение вязкости в меньшей степени.

Второй вариант объяснения предполагает, что данные для активного компонента с низкой концентрацией V_2O_5 соответствуют действительности: активность при толщине пленки 3 мкм должна быть в несколько раз ниже, чем в кинетической области (при ее нанесении на силикагель). Но тогда оказывается удивительным, почему при более высоких содержаниях вадания в активном компоненте активность в расчете на 1 г V_2O_5 в тонких пленках (на силикагеле) совпадает с активностью в толстой пленке (на пирексе)? Поскольку тонкости методики экспериментов в [4] нам неизвестны, можно лишь предположить, что в толстой пленке при высокой концентрации V_2O_5 процесс протекал в нестационарных условиях. В связи с затронутым вопросом следует упомянуть о противоречивом толковании в работе [4] роли соединений ванадия, связанных с поверхностью носителя: они то ли являются неактивными, то ли сверхактивными.

Таким образом, в работах [3, 4] получены сильно завышенные величины глубины работающего слоя активного компонента ванадиевых катализаторов по сравнению с данными [1, 2] и настоящей работы. Поскольку в [3, 4] эксперименты проводились в глубокой диффузионной области протекания реакции в пленке расплава, представленные в них значения констант скорости и соответственно выводы о механизме реакции окисления диоксида серы на ванадиевых катализаторах вызывают сомнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боресков Г.К., Дзисько В.А., Тарасова Д.В., Балаганская Г.П. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 1. С. 181.
2. Полякова Г.М., Боресков Г.К., Иванов А.А. и др. // Там же. 1971. Т. 12. № 3. С. 666.
3. Пономарев В.Е. Механизм и кинетика реакции окисления диоксида серы на ванадиевых катализаторах: Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Уральск. гос. ун-т, 1985. 168 с.
4. Лапина О.Б. Строение активного компонента ванадиевых катализаторов окисления диоксида серы по данным ЯМР ^{51}V , ^{17}O , ^{23}Na , ^{29}Si , ^{27}Al : Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Институт катализа, 1984. 193 с.
5. Михалек И., Восолсобе Я., Поживил Я. // Серно-кислотный катализ. Ч. 2. Новосибирск, 1982. С. 21–36.
6. Иваненко С.В., Торочешников Н.С., Салтанова В.П. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1972. Т. 17. № 1. С. 110.
7. Иваненко С.В. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 9. С. 1958.
8. Костин Л.П., Бурнышев В.С., Печковский В.В., Кетов А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13. № 10. С. 1481.
9. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Самахов А.А. и др. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 2. С. 428.
10. Аэров М.Э., Тодес О.М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Л.: Химия, 1968. С. 7–15.
11. Иваненко С.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2161.
12. Иваненко С.В., Торочешников Н.С., Салтанова В.П. // Хим. пром-сть. 1972. № 11. С. 847.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ГОМОЛИЗА ПЕРОКСИДА КУМИЛА

© 1999 г. В. М. Жулин*, Т. В. Липович*, В. Л. Антоновский**

Российская академия наук

* Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Москва

** Институт химической физики им. Н. Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 09.06.98 г.

Сплайн-аппроксимацией экспериментальных зависимостей констант скорости гомолиза пероксида кумила от давления (до 800 МПа) при 126°C в ароматических растворителях определены объемные эффекты активации. На основании величины этих эффектов, неординарного характера их зависимости от давления и сопоставления с литературными данными по другим реакциям гомолиза сделан вывод о неправомерности использования представлений классической теории активированного комплекса.

При интерпретации зависимостей констант скорости химических реакций от давления до сих пор в основном используют уравнение теории переходного состояния [1]:

$$\left(\frac{\partial \ln k_p}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}, \quad (1)$$

где k_p – константа скорости реакции при давлении p , R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, $\Delta V^\ddagger$ – изменение объема при образовании моля активированного комплекса (объемный эффект активации). При распаде таких пероксидов как ди-*трет*-бутилпероксид (ДТБП) и пероксид кумила (ПК) следует ожидать положительного значения $\Delta V^\ddagger$, так как образование активированного комплекса (АК) должно сопровождаться увеличением объема в результате некоторого растяжения связи О–О в исходном пероксиде. В [2] исследован распад ДТБП при давлениях до 230 МПа в интервале 140–200°C в *n*-гептане. Авторы [2] на основании своих и литературных данных приходят к выводу о том, что объемный эффект активации при атмосферном давлении $\Delta V_0^\ddagger = 10$ см³/моль представляет “чистое” изменение объема в результате растяжения связи при образовании АК.

Позднее [3, 4] гомолиз ДТБП исследован при 130°C в более широком интервале давления (до 1000–1400 МПа) и в других растворителях. Авторы [2] при определении $\Delta V_0^\ddagger$ проводили прямую через все экспериментальные точки, т.е. усредняли $\Delta V^\ddagger$ по всему интервалу p . В результате они получили, что величины $\Delta V_0^\ddagger$ не зависят ни от температуры, ни от давления. Авторы [4] для обработки как своих, так и данных [2] использовали метод

сплайн-аппроксимации (СА), позволяющий получить непрерывную зависимость $\Delta V_p^\ddagger$ от p . Оказалось, что значение $\Delta V_0^\ddagger = 7 \pm 1.5$ см³/моль и во всех случаях возрастает в интервале 0.1–200 МПа, иногда до 14 см³/моль. Однако изменений $\Delta V_0^\ddagger$ с температурой не обнаружено и при использовании метода СА. Следует отметить, что, согласно обычным объемным соотношениям [5, 6], значение $\Delta V_0^\ddagger$ должно возрастать с повышением T и уменьшаться с увеличением p , хотя для распада с разрывом одной связи эти изменения должны быть сравнительно невелики [7].

Распаду с разрывом одной связи, как правило, свойственны большие положительные величины $\Delta V^\ddagger$, т.е. реакция сильно замедляется с повышением давления. Большие значения $\Delta V^\ddagger$ объясняются существованием эффекта клетки: образовавшиеся после разрыва одной связи два радикала находятся в “клетке” из молекул растворителя, и могут либо выйти из нее в объем и прореагировать с растворителем, завершая процесс распада, либо вновь соединиться в клетке с образованием исходного соединения. Процесс выхода радикала из клетки путем диффузии будет тормозиться с повышением давления вследствие существенного увеличения вязкости среды. Объемный эффект будет складываться из двух положительных величин. Одна из них ($\Delta V_d^\ddagger$, меньшая) обусловлена растяжением разрываемой связи при образовании АК, а вторая (большая) – увеличением вязкости среды ($-\Delta V_\eta^\ddagger$). Последние величины рассчитаны методом СА по данным Бриджмена и приведены в [8]. Для ряда чистых растворителей и,

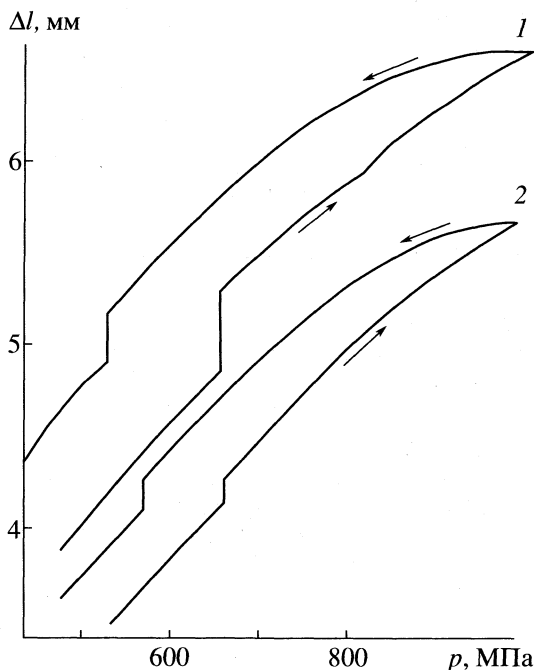


Рис. 1. Смещение поршня при повышении и понижении давления для бензола (1) и для смеси бензола с толуолом (2).

например, для *n*-октана при атмосферном давлении $-\Delta V_p^* = 23.7 \text{ см}^3/\text{моль}$, что много выше экспериментального значения ΔV^* для распада ДТБП. Таким образом, результаты, полученные при гомолизе ДТБП не позволяют вполне однозначно определить механизм распада ДТБП (имеется клеточный эффект или нет) и механизм воздействия высокого давления на этот распад.

В настоящей работе приводятся результаты исследования гомолиза ПК — пероксида, аналогичного ДТБП по структуре и по природе продуктов распада.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПК синтезировали конденсацией диметилфенилкарбинола с гидропероксидом изопропилбензола [9] и очищали трехкратной кристаллизацией из этанола. Растворители: бензол, толуол, кумол, *трет*-бутилбензол очищали и обезвоживали, как указано в [10, 11]. Количество прореагировавшего ПК определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на приборе “Биохром-1” со стеклянной колонкой $100 \times 0.3 \text{ см}$, заполненной 3% OV-1 на хроматоне “Супер”; программа 4 К/мин (323–473 К), скорость газа-носителя (азот) — 40 мл/мин, внутренний стандарт — тридекан. В тех случаях, когда не мешал растворитель, содержание ПК определяли двумя способами: по площади пика, соответствующего неразложившемуся пе-

роксиду, и по сумме площадей пиков, соответствующих диметилфенилкарбинолу и ацетофенону — основным продуктам распада. Расхождения в результатах определения двумя методами ~3%. Это относится, в частности, и к проведению процесса в бензоле, обладающему малоактивными атомами водорода.

Опыты проводили на установке высокого давления типа “цилиндр–поршень” в тефлоновых ампулах. Исходную смесь перед загрузкой в ампулу освобождали от кислорода воздуха путем пропускания через нее очищенного от кислорода аргона и загружали в ампулу в атмосфере аргона. Ампулу, плотно закрытую тефлоновой крышкой, помещали в цилиндр высокого давления, снабженный для нагревания съемной электропечью, и после установления предварительного давления (~20 МПа) включали электрообогрев цилиндра. После регистрации термодатчиком температуры опыта 399 К (через 10–15 мин после включения электрообогрева) еще через 5 мин давление медленно повышали до необходимой для опыта величины. Специальными опытами установлено, что температура в месте нахождения тефлоновой ампулы доходила до 399 К через 25 мин после включения электрообогрева. Схема установки высокого давления дана в [12].

Из всех использованных растворителей в интервале давлений до 1000 МПа при температуре опыта замерзали бензол и его смеси с другими растворителями. Давление фазового перехода “жидкость–твердое тело” определяли на той же установке, снабженной индикатором часового типа, позволяющем измерять смещение поршня (Δl) и, следовательно, изменение высоты сжимающейся или разжимающейся тефлоновой ампулы при изменении давления. При замерзании или плавлении жидкости происходит разрыв на кривой Δl – p , как показано на рис. 1, где стрелки, направленные вправо, соответствуют кривым замерзания, а направленные влево — кривым плавления. Более подробно методика проведения опытов описана в [13]. Для бензола и его смесей (70 об. % бензола) замерзание наблюдается при 660–680 МПа, плавление — при 520–580 МПа. По имеющимся данным об изменении температуры плавления бензола давление плавления при 399 К можно считать равным ~500 МПа, что согласуется с найденным нами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению реакции первого порядка [13]. Объемные эффекты активации (ΔV_p^*) определяли, в частности, с использованием сплайн-аппроксимации, как описано в [14], но с некоторыми изменениями. Кусочно-полиномиальной аппроксимации под-

вергались экспериментальные зависимости константы скорости реакции (k_p) от давления p кривыми $f(p)$, составленными из отрезков кубических полиномов и доставляющими минимум функционалу вида

$$\delta S(f) + (1 - \delta)C(f),$$

где $S(f)$ – сумма квадратов отклонений искомой функции $f(p)$ от экспериментальных значений $f(p_i)$, а $C(f)$ – интеграл квадрата второй производной $d^2f(p)/dp^2$, параметр δ характеризует соотношение между точностью и гладкостью аппроксимации и изменяется между 0 и 1. Чем ближе δ к 1, тем точнее кривая “прилегает” к экспериментальным значениям и тем менее гладка эта кривая. Использован алгоритм СПЛАЙН-РЕГЗ [15] с $\delta = 0.28$. Для примера на рис. 2 приведены экспериментальные значения k_p , полученные при распаде ПК в бензоле, и через них проведена методом СА кривая. Величины k_p , соответствующие сплайновой кривой, наряду с экспериментальными значениями, приведенными в табл. 1, затем использованы при получении значений $\Delta V_p^\ddagger$, тоже сплайн-аппроксимацией, но уже зависимости $\ln k_p - p$ и с помощью другого алгоритма (СПЛАЙН-РЕГ1 [15]), в котором варьируется число точек перегиба.

В данной работе использовано минимальное число точек перегиба (2) для получения наиболее плавной кривой.

Результаты эксперимента и расчета (табл. 1, рис. 2) дают представление о точности измерения. Величины $\Delta V_0^\ddagger$ в табл. 2 изменяются при переходе от одного растворителя к другому. Характер изменения $\Delta V_p^\ddagger$ с увеличением давления также разнообразен. Для бензола и толуола величина $\Delta V_p^\ddagger$ остается практически постоянной до 300 МПа, однако, при дальнейшем увеличении давления для бензола она в 2 раза возрастает при 700 МПа, а для толуола – в 3 раза уменьшается. Для кумола при повышении давления от атмосферного до 400 МПа значение $\Delta V_p^\ddagger$ увеличивается от 9.5 до 22.9 см³/моль. Для *трет*-бутилбензола зависимость $\Delta V_p^\ddagger$ от p проходит через четко различаемый минимум. Из смесей растворителей отметим только смесь бензол + кумол, для которой зависимость $\Delta V_p^\ddagger$ от p проходит через максимум в интервале 0.1–800 МПа.

Возьмем теперь средние значения $\Delta V_p^\ddagger$ в интервале 0.1–200 МПа. Получим для бензола – 8.0, для толуола – 10.5, для смеси бензола с толуолом – 7.9, для кумола – 10.3, для смеси *трет*-бутилбензола с кумолом – 7.0 см³/моль. В среднем для этих пяти

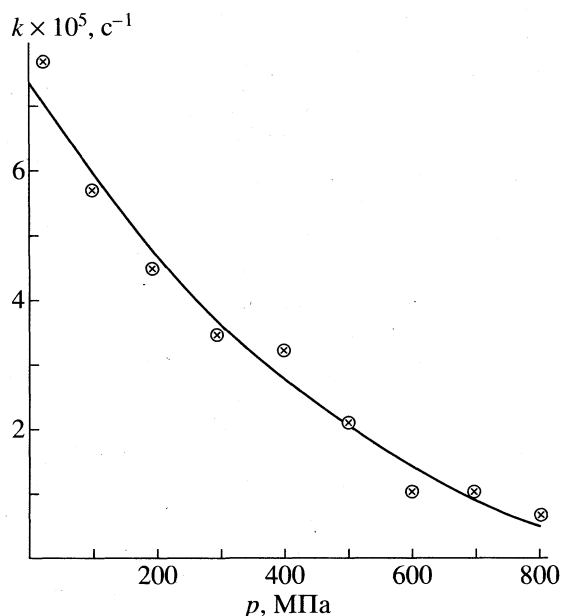


Рис. 2. Сплайн-аппроксимация констант скорости го-молиза пероксида кумила по давлению; 399 К, $[PK]_0 = 0.1$ М в бензоле.

растворителей величина $\Delta V_p^\ddagger = 8.7 \pm 1.8$ см³/моль и практически одинакова с найденной для ДТБП, в частности, немецкими исследователями [2]. Однако для других трех растворителей в том же интервале давления указанная величина заметно выше: для смеси бензола с кумолом – 13.2, смеси бензола с *трет*-бутилбензолом – 12.0 и для *трет*-бутилбензола – 16.4 см³/моль. Большие положительные значения $\Delta V_p^\ddagger$ (для *трет*-бутилбензола объемный эффект активации при атмосферном давлении $\Delta V_0^\ddagger = 22$ см³/моль) принято объяснять, как уже отмечалось, эффектом клетки. Однако, возникает вопрос, почему для *трет*-бутилбензола величина $\Delta V_0^\ddagger$ близка к абсолютному значению $\Delta V_\eta^\ddagger$ (объемному эффекту активации, отвечающему изменению вязкости с повышением давления), а, например, для бензола и толуола $\Delta V_0^\ddagger < \Delta V_\eta^\ddagger$? Так, мы рассчитали $\Delta V_\eta^\ddagger$ при атмосферном давлении для бензола и толуола по данным [16, 17] и нашли $\Delta V_\eta^\ddagger = -19.6$ и -20.1 см³/моль для толуола при 100 и 150°C соответственно, $\Delta V_\eta^\ddagger = -22.7$ и -23 см³/моль для бензола при 120 и 160°C соответственно. Эти величины, взятые с минусом, не менее чем в 2 раза больше значения $\Delta V_0^\ddagger$ распада ПК в бензоле и толуоле. Кроме того, хотя $-\Delta V_\eta^\ddagger$ может иногда

Таблица 1. Экспериментальные (I) и вычисленные сплайн-аппроксимацией (II) константы скорости ($k \times 10^5, \text{с}^{-1}$) голиза пероксида кумила при давлениях от 0.1 до 800 МПа

№	Растворитель	0.1	20		100		200		230		300		400		500		600		700		800	
		II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
1	Бензол	7.46	7.7	7.17	5.7	6.04	4.5	4.76	—	—	3.47	3.7	3.21	2.84	2.16	2.09	1.07	1.46	1.06	0.96	0.7	0.54
2	Толуол	3.35	3.58	3.19	2.35	2.54	1.59	1.83	—	—	1.19	1.31	—	—	0.82	0.77	0.65	0.63	0.62	0.54	—	—
3	Бензол + толуол	3.92	4.1	3.77	2.95	3.18	2.35	2.54	—	—	2.01	2.03	—	—	1.35	1.27	—	—	0.67	0.64	—	—
4	Кумол	3.46	3.63	3.30	2.35	2.63	1.74	1.89	—	—	1.15	1.26	0.91	0.70	—	—	—	—	—	—	—	—
5	Бензол + + кумол	3.61	3.95	3.40	2.2	2.58	1.51	1.70	—	—	0.98	1.04	0.50	0.61	0.37	0.365	0.29	0.24	0.33	0.173	0.09	0.106
6	<i>трет</i> -Бутилбензол	3.25	3.49	3.07	2.22	2.34	1.08	1.56	—	—	—	—	—	—	0.39	0.31	0.16	0.064	—	—	—	—
7	Бензол + <i>трет</i> - бутилбензол	4.85	5.15	4.62	3.22	3.68	2.71	2.65	—	—	1.6	1.82	1.01	1.21	0.91	0.79	0.58	0.48	0.27	0.199	—	—
8	<i>трет</i> -Бутилбен- зол + кумол	3.35	3.34	3.23	2.78	2.78	2.09	2.24	1.99	2.09	1.88	1.77	1.55	1.35	0.64	0.97	0.72	0.66	0.5	0.4	(3.07)	(3.06)

Примечание. Во всех смесях растворитель, обозначенный первым, составляет 70 об. %. Значения в скобках получены при 50 МПа.

Таблица 2. Объемные эффекты активации (в см³/моль) при гомолизе пероксида кумила при 399 К в различных растворителях (см. табл. 1) и давлениях от 0.1 до 800 МПа

Растворители	0.1	20	100	200	300	400	500	600	700	800
1	8.3	8.1	7.7	7.8	8.4	9.6	11.3	13.6	16.5	20
2	10.2	10.3	10.7	10.8	10.3		7.8	5.8	3.3	–
3	8.5	8.3	7.5	7.1	7.2	8.0	9.3	–	13.7	–
4	9.5	9.4	9.9	12.2	16.5	22.9	–	–	–	–
5	11.6	12.1	13.8	15.3	16.2	16.4	16.0	14.9	13.2	10.8
6	22.0	19.8	13.3	10.4	13.2	–	35.8	55.7	–	–
7	13.4	12.9	11.3	10.6	11.4	13.6	17.2	22.3	28.9	–
8	6.9	6.8	6.8	7.4	8.4	10.0	12.1	14.7	17.9	–

проходить через минимум или возрастать с повышением давления, однако, это происходит при значительно более низких температурах: для толуола при 0°C и ниже можно наблюдать увеличение $-\Delta V_p^\ddagger$. Однако для кумола-*d*₅ по данным [18] даже при –20°C величина $-\Delta V_p^\ddagger = 18.6$ см³/моль и немного уменьшается с повышением давления от атмосферного до 400 МПа.

Существуют другие реакции гомолиза, для которых найдены величины $\Delta V_p^\ddagger$, приближающиеся к значению $-\Delta V_p^\ddagger$ органических растворителей. В [19] приведены данные о влиянии давления до 400 МПа на гомолиз фенилазотрифенилметана и *n*-нитрофенилазотрифенилметана. Рассчитанные авторами [19] значения $\Delta V_0^\ddagger$ составляли от 16.4 до 21.1 см³/моль (расчет, по-видимому, проводили по первым двум точкам и уравнению (1), считая, что величина $\Delta V_p^\ddagger$ не изменяется в интервале *p* до 110 МПа). Эти значения объяснены существованием клеточного эффекта. Предполагается, что образующейся при разрыве единой связи C–N радикал Ph₃C–N=·N сравнительно устойчив, и его распад на Ph₃C· и N₂ происходит не в клетке, а в объеме раствора. В клетке же возможна реакция рекомбинации радикалов, дающая исходное азосоединение. Для того, чтобы посмотреть характер зависимости $\Delta V_p^\ddagger$ от *p*, в [20] методом СА рассчитаны соответствующие величины (см. табл. 3). Из табл. 3 видно, что в четырех случаях из шести зависимость $\Delta V_p^\ddagger$ от *p* проходит через максимум при 200 МПа. Только в ТББ получают несколько другие результаты: значение $\Delta V_p^\ddagger$ для ФАТМ довольно резко уменьшается с повышением давления, а для НАФТМ – возрастает. Впрочем, не исключено, что при наличии резуль-

татов при *p* > 400 МПа в одном случае мог быть минимум, а в другом – максимум при 400 МПа. Таким образом, в данном процессе также наблюдаются неординарные изменения $\Delta V_p^\ddagger$ с давлением.

Выше приводилось значение $-\Delta V_p^\ddagger$ для кумола (18.6 см³/моль), которое довольно близко к величине $\Delta V_0^\ddagger$ для кумола, приведенной в табл. 3. Однако величина $-\Delta V_p^\ddagger = 23.7$ см³/моль [8] для *n*-октана все же существенно выше соответствующих значений $\Delta V_0^\ddagger$ (табл. 3).

Приведенные данные, с нашей точки зрения, не могут быть объяснены ни привлечением представлений о клеточном эффекте, ни существенным растяжением связи O–O при образовании АК. Другими словами, теория переходного состояния в ее классическом варианте не применима к рассмотренным процессам. Согласно этому варианту, константа скорости выражается в виде

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \quad (2)$$

Таблица 3. Объемные эффекты активации (см³/моль) гомолиза фенилазотрифенилметана (ФАТМ) при 50°C и нитрофенилазотрифенилметана (НФАТМ) при 60°C в разных растворителях (I – *n*-октан, II – кумол, III – трет-бутилбензол)

<i>p</i> , МПа	ФАТМ			<i>p</i> , МПа	ФАТМ		
	I	II	III		I	II	III
10.1	13.1	15.8	27.7	0.1	16.9	14.9	18.2
113	17.0	21.2	23.5	124.0	19.8	21.3	20.4
213	18.2	21.8	18.0	211.0	20.0	22.4	22.8
321	17.2	18.3	10.2	320.3	18.2	19.8	26.9
421	14.1	11.2	1.3	384.0	16.1	16.2	29.9

где k_B и h – константы Больцмана и Планка; $\Delta G^\ddagger$ – изменение Б энергии Гиббса при образовании АК; κ – трансмиссионный коэффициент, характеризующий вероятность перехода АК в продукты реакции. Предполагается, что $\kappa = 1$ и не зависит от термодинамического состояния системы, например, от величины p . Тогда логарифмирование и последующее дифференцирование уравнения (2) дают уравнение (1). Это означает, что, если молекула набрала достаточную энергию, т.е. достигла вершины активационного барьера, то она обязательно пересекает барьер с образованием продуктов реакции. Однако в настоящее время существует и другая точка зрения, согласно которой, скорость пересечения барьера зависит также от силы связи координаты реакции с окружающей средой (буквальный перевод – “от трения с растворителем” [21]). При слабой связи увеличение давления приводит к росту вязкости системы и скорости пересечения барьера, а при сильной связи аналогичное изменение этих параметров – уменьшает скорость пересечения барьера. В [21] отмечается, что многие системы в конденсированной фазе попадают либо в область сильной связи, либо в промежуточную область.

Таким образом, мы рассматриваем гомолиз с разрывом одной связи как процесс, который замедляется с усилением взаимодействия в молекулярной системе, что проявляется в увеличении вязкости при повышении давления. Другими словами, мы считаем, что уменьшение скорости гомолиза с ростом вязкости среды тем или иным путем не является подтверждением существования эффекта клетки. Кроме того, степень влияния вязкости, по-видимому, определяется еще и локальной структурой клетки из молекул растворителя, которая также может изменяться с повышением давления и обуславливать своеобразное изменение объемных эффектов активации (ср. с [4]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evans M.G., Polanyi M.* // Trans. Faraday Soc. 1935. V. 31. P. 875.
2. *Buback M., Frank E.U., Lendle H.* // Z. Naturforsch. 1979. B. 34a. S. 1482.
3. *Жулин В.М., Хуэйджа И., Каботянская Е.Б., Корешков Ю.Д.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 8. С. 1911.
4. *Жулин В.М., Хуэйджа И., Корешков Ю.Д.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1992. № 4. С. 829.
5. *E'lyanov B.S., Gonikberg E.M.* // J. Chem. Soc. Faraday I. 1979. V. 75. P. 172.
6. *E'lyanov B.S., Vasylytskaya E.M.* // Rev. Phys. Chem. Japan. 1980. V. 50. P. 169.
7. *Эльянов Б.С., Васильвицкая Е.М., Жулин В.М., Ботников М.Я.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 9. С. 1973.
8. *Оствальд Г.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1990.
9. *Антоновский В.Л., Емелин Ю.Д., Кышева Н.И., Филиппова Т.Ф.* // Хим. пром-сть. 1960. № 9. С. 17.
10. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддиг Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
11. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
12. *Никишин Г.И., Спектор С.С., Шаховской Г.П. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 7. С. 1664.
13. *Липович Т.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1990.
14. *Жулин В.М., Корешков Ю.Д., Кельцева М.В., Богданов В.С.* // Докл. РАН. 1994. Т. 338. № 3. С. 344.
15. *Эберт К., Эдерер Х.* Компьютеры. Применение в химии. М.: Мир, 1988. 403 с.
16. *Parkhurst H.J., Jr., Jonas J.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 6. P. 2698.
17. *Wilbur D.J., Jonas J.* // Ibid. 1975. V. 62. № 7. P. 2800.
18. *Artaki I., Jonas J.* // Ibid. 1985. V. 82. № 7. P. 3360.
19. *Neuman R.C., Jr., Lockyer G.D., Jr.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3982.
20. *Хуэйджа И.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1991.
21. *Xie Chuan-Liang, Campbell D., Jonas J.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 5. P. 3396.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ТЕТРАБРОМТЕТРААЗАПОРФИНА И ЕГО КОМПЛЕКСА
С ЦИНКОМ(II) В ПРОТОНОДОНОРНЫХ СРЕДАХ

© 1999 г. Н. В. Чиждова*, О. Г. Хелевина*, Б. Д. Березин**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 27.01.98 г.

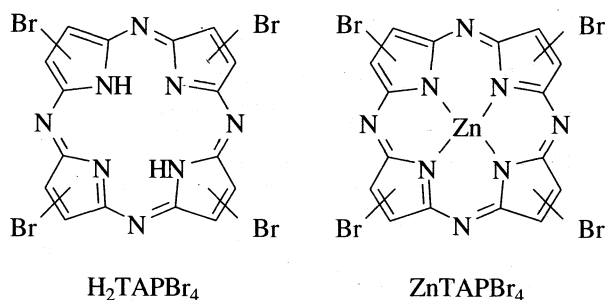
Методом спектрофотометрического титрования изучено состояние тетрабромтетраазапорфина и его комплекса с $Zn(II)$ в уксуснокислых средах: $AcOH-H_2SO_4$ и $AcOH$ -антипирин- H_2SO_4 . На основе анализа электронных спектров поглощения определены константы устойчивости кислотных форм и сделаны предположения об их строении. Показано, что введение электроноакцепторных атомов брома в макроцикл резко снижает основность лиганда и незначительно Zn -комплекса, в результате чего кислотно-основные взаимодействия начинаются в условиях более высокой кислотности среды, чем в случае незамещенного тетраазапорфина и его металлокомплексов. Установлено, что в отличие от последних, в кислотно-основном взаимодействии принимают участие одновременно два мезо-атома азота тетрабромтетраазапорфина и его комплекса.

Тетраазапорфирины являются слабыми многоцентровыми сопряженными основаниями [1]. Было установлено [1–7], что процесс кислотно-основного взаимодействия с участием тетраазапорфиринов имеет сложный характер и включает стадии образования кислотных ассоциатов, H -ассоциатов, ион-ионных ассоциатов и ионизированных протонированных форм (завершенное кислотно-основное взаимодействие) [8–10]. Число и положение донорных центров, участвующих в кислотно-основном взаимодействии, характер взаимодействия их с молекулами кислот, а также величины констант устойчивости образующихся кислотно-основных форм зависят от строения тетраазапорфина и свойств протондонорной среды [4–7]. Особенностью азапорфиринов как многоцентровых оснований является также и то, что в кислотно-основном взаимодействии со средой принимают участие одновременно все донорные центры, но степень завершенности этого взаимодействия на разных центрах может быть неодинакова. В молекулах лигандов тетраазапорфиринов в кислотно-основное взаимодействие могут вступать как внешнециклические (мезо-атомы) азота, так и внутрициклические атомы азота. В комплексах тетраазапорфиринов координирующие ϕ_N -орбитали внутрициклических атомов азота образуют прочные донорно-акцепторные связи с металлом-комплексобразователем и в процессах кислотно-основного взаимодействия не участвуют. Активными донорными центрами могут быть лишь мезо-атомы азота.

Ранее были изучены основные свойства диазапорфиринов [2, 3], тетраазапорфина – H_2TAP , октафенилтетраазапорфина – $H_2TAP(C_6H_5)_8$, тетра(тетраметилен)тетраазапорфина – $H_2TAP(C_4H_8)_4$, и их металлокомплексов в протондонорных средах [4–7]. Было показано, что в случае свободных лигандов тетраазапорфиринов на первой стадии в кислотно-основном взаимодействии участвуют не внутрициклические атомы азота, а один из мезо-атомов азота (H_2TAPH^+). На второй стадии образуется дикатион с протонированными внутрициклическими пирролениновыми атомами азота (H_4TAP^{2+}). В условиях высокой кислотности среды тетраазапорфин образует дикатион по мезо-атомам азота ($H_2TAPH_2^{2+}$), который существует и в 100%-ной серной кислоте [1]. Для более основного тетра(тетраметилен)-тетраазапорфина в 85–95%-ной серной кислоте образуется катион $H_4TAPH_2^{4+}$, и наблюдается завершенное кислотно-основное взаимодействие на двух донорных центрах [1]. В случае металлокомплексов тетраазапорфиринов в завершенном кислотно-основном взаимодействии принимают участие лишь два из четырех мезо-атомов азота [1].

В настоящей работе методом спектрофотометрического титрования [11] исследовано состояние тетрабромтетраазапорфина и его Zn -комплекса в протондонорных средах на основе уксусной кислоты и показано влияние электроноакцеп-

торных атомов брома в макроцикле на процесс кислотно-основного взаимодействия:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрабромтетраазапорфин и его Zn-комплекс получали по методу [12]. Ледяную уксусную кислоту несколько раз вымораживали и кипятили с расчетным количеством уксусного ангидрида и перегоняли, собирая фракцию при 118°C. Безводную 100%-ную серную кислоту готовили из 60%-ного олеума и 96%-ной серной кислоты с кондуктометрическим контролем концентрации. Фармакопейный антипирин перекристаллизовывали из этанола.

Азапорфирины можно рассматривать как индикаторы Гаммета [1–7], и в качестве меры кислотности среды использовать функцию кислотности Гаммета H_0 [1–7]. Значения H_0 взяты из [13, 14]. Исследования проводили в бинарной среде $\text{HOAc-H}_2\text{SO}_4$, содержащей от 0.19 до 100% H_2SO_4 ($H_0 = -0.76 \dots -11.93$ [13]) и в буферном растворе, содержащем 0.1 М антипирина и 0.01–0.1 М H_2SO_4 в AcOH ($H_0 = +3.97 \dots +0.55$ [14]). Концентрации кислотно-основных форм, находящихся в равновесии, можно определить, так как они спектрально различимы и имеют высокие коэффициенты экстинкции.

Для проведения исследования готовили растворы H_2TAPBr_4 и ZnTAPBr_4 с постоянной концентрацией в средах с различной кислотностью и регистрировали электронные спектры поглощения (ЭСП) на спектрофотометре "Specord M-40" при 298 К. Отношение концентраций кислотно-основных форм, находящихся в равновесии, $I_i = c_i/c_{i-1}$, определяли спектрофотометрическим методом на длинах волн, соответствующих максимумам поглощения. Значения констант кислотно-основного взаимодействия K_{s_i} рассчитывали по уравнению

$$\text{p}K_{s_i} = nH_0 + \lg I_i, \quad (1)$$

где H_0 – функция кислотности Гаммета; $I_i = c_i/c_{i-1}$ – отношение концентраций i -той и $(i-1)$ -той кислотных форм, находящихся в равновесии (индикаторное отношение); K_{s_i} – константа устойчивости i -той кислотной формы; n – число донорных

центров, участвующих в кислотно-основном взаимодействии на данной стадии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для качественной интерпретации спектров поглощения и люминесценции ионных форм порфиринов и азапорфиринов [15–17] используется четырехорбитальная модель ЭСП, согласно которой полосы поглощения в видимой и ближней УФ-областях (Q - и B -соответственно) возникают в результате электронных переходов между двумя высшими заполненными и двумя низшими свободными молекулярными орбиталями (ВЗМО и НСМО). Принципиальную достоверность этой модели показали позднее квантово-химические расчеты молекул порфиринов [18]. Применение теории возмущений первого порядка к четырехорбитальной модели было использовано при анализе влияния азамещения на ЭСП комплексов тетрабензопорфиринов [19] и при интерпретации спектров поглощения фталоцианинов в кислых средах [20, 21]. Несмотря на упрощенность такого подхода, этот метод качественно дает те же результаты, что и сложные квантово-химические расчеты, и является достаточно наглядным. В связи с вышесказанным, выводы на основании этого подхода были применены нами для объяснения ЭСП кислотно-основных форм азапорфиринов и их комплексов в работе [1] и в настоящем исследовании.

При растворении ZnTAPBr_4 в 100%-ной AcOH ЭСП комплекса незначительно смещается гипсохромно (~ 3 нм) по отношению к его ЭСП в бензоле, что связано с образованием кислотного ассоциата типа $\text{ZnTAPBr}_4 \dots (\text{HOAc})_4$ [1]. В среде AcOH –антипирин– H_2SO_4 при $H_0 = +3.65$ интенсивность длинноволновой Q_x -компоненты Q -полосы при 609 нм начинает уменьшаться, и наблюдается появление новой Q_x -полосы поглощения при 638 нм (15673 см^{-1}) (рис. 1). С ростом концентрации H_2SO_4 в этой среде интенсивность этой полосы увеличивается, и процесс завершается при $H_0 = +2.65$.

Величина батохромного смещения Q -полосы составляет 36 нм (916 см^{-1}), что не превышает величины, наблюдаемой при образовании кислотной формы комплексов моноазапорфирина ($\sim 1000 \text{ см}^{-1}$), в котором имеется только один электронодонорный центр, и монопротонированных форм изученных ранее комплексов тетраазапорфиринов [1–7]. Однако данные спектрофотометрического титрования указывают на участие двух мезо-атомов азота комплекса в кислотно-основном взаимодействии. Количество молекул H_2SO_4 , участвующих в этом взаимодействии, определено по тангенсу угла наклона прямой

$\lg(c_i/c_{i-1}) = f(H_0)$. В данном случае тангенс угла наклона равен ~ 2 (рис. 2). Значение pK_s образующейся кислотной формы, определенное по уравнению Гаммета (1), равно $+3.15 \pm 0.10$.

Таким образом, в среде АсОН–антипирин– H_2SO_4 с функцией кислотности в интервале $H_0 = +3.65 \dots +2.65$ можно предположить образование ион-ионного ассоциата по двум мезо-атомам азота $ZnTAPBr_4H_2^{2+} \dots (HSO_4^-)_2$. Согласно представлениям [1, 19–21], протонирование соседних мезо-атомов азота приводит к образованию нерасщепленной Q -полосы комплекса, а протонирование двух мезо-атомов азота в *транс*-положение расщепляет Q -полосу, что мы и наблюдаем в нашем случае ($Q = 587 \text{ см}^{-1}$). Сравнение констант устойчивости кислотных форм $ZnTAPBr_4$ ($+3.15$) и $ZnTAP$ ($+3.59$ [6]) показало, что введение электроноакцепторных атомов брома в пиррольные кольца макроцикла незначительно уменьшило основность мезо-атомов азота. Необходимо также отметить, что для алкил- и арилпроизводных $ZnTAP$ кислотно-основное взаимодействие с двумя мезо-атомами азота идет последовательно при увеличении кислотности среды, тогда как в случае $ZnTAPBr_4$ оно осуществляется синхронно.

Дальнейшее увеличение кислотности среды (переход к бинарной среде АсОН– H_2SO_4) вплоть до 100%-ной H_2SO_4 приводит к батохромному смещению Q -полосы на 444 см^{-1} , при этом расщепление Q -полосы исчезает. Это изменение ЭСП $ZnTAPBr_4$ не имеет скачка на кривой титрования и может быть вызвано образованием полностью ионизированной дипротонированной *цис*-формы (миграция протона) вследствие повышения ионизирующей способности среды с ростом концентрации H_2SO_4 .

Тетрабромтетраазапорфин, как и Zn -комплекс, в 100%-ной НОАс образует симметричные кислотные ассоциаты типа $H_2TAPBr_4 \dots (НОАс)_4$. В НОАс Q -полоса лиганда расщеплена: Q_x -компонента имеет максимум при 635 нм (15748 см^{-1}), а Q_y – при 570 нм (17543 см^{-1}). В буферном растворе НОАс–антипирин– H_2SO_4 ЭСП H_2TAPBr_4 не изменяется. Спектральные изменения наблюдаются в бинарной среде НОАс– H_2SO_4 в интервале концентраций H_2SO_4 , равном 4–21% ($H_0 = -2.45 \dots -3.65$) (рис. 3). Происходит батохромный сдвиг Q -полосы, причем длинноволновой компоненты Q_x – на 711 см^{-1} . Расщепление Q -полосы при этом увеличивается незначительно (на 262 см^{-1}). Согласно методу применения теории возмущений первого порядка к четырехорбитальной модели ЭСП, наблюдаемые для H_2TAPBr_4 спектральные изменения свидетельствуют о кислотно-основном взаимодействии с мезо-атомами азота [1–7].

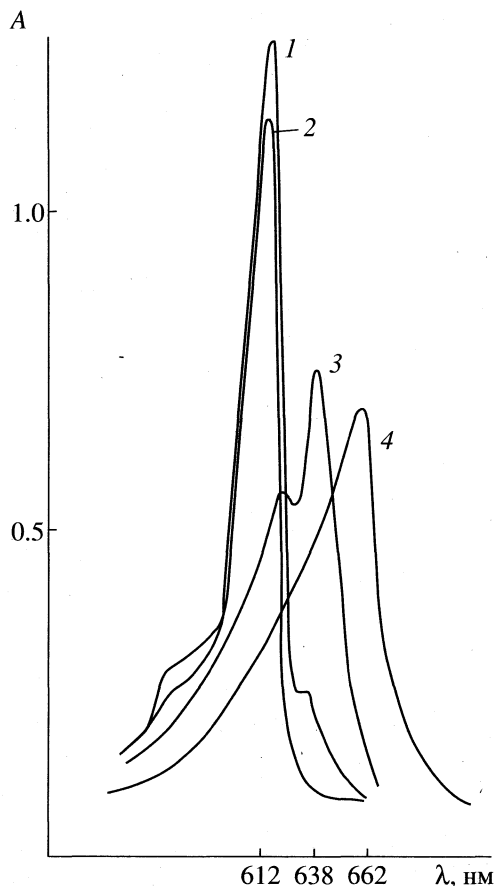


Рис. 1. Электронные спектры поглощения нейтральной и кислотных форм $ZnTAPBr_4$ в бензоле (1); в буферном растворе H_2SO_4 –антипирин–АсОН при $H_0 = +3.65$ (2); в бинарном растворе H_2SO_4 –АсОН при $H_0 = -3.05$ (3); в 100%-ной H_2SO_4 при $H_0 = -11.9$ (4).

Количество молекул H_2SO_4 , участвующих во взаимодействии с H_2TAPBr_4 , определенное по тангенсу угла наклона линейной зависимости $\lg(c_i/c_{i-1}) = f(H_0)$, равно ~ 2 (рис. 4). Значение pK_s образующейся кислотной формы равна -2.95 ± 0.11 . Учитывая высокую ионизирующую способность среды в интервале вышеуказанных значений H_0 , можно предположить образование ион-ионного ассоциата с двумя мезо-атомами азота, как и в случае Zn -комплекса. Сравнивая устойчивость кислотных форм тетраазапорфиринов [1–5, 7], можно констатировать, что электроноакцепторные атомы брома резко снижают основность лиганда H_2TAPBr_4 .

Лиганд	$H_2TAP(C_4H_8)_4$	H_2TAP	H_2TAPBr_4
pK_{s1}	+1.81	+0.15	-2.95

С увеличением концентрации H_2SO_4 в уксуснокислом растворе до 83.9% продолжается батохромное смещение Q_x -компоненты, сдвиг ее по

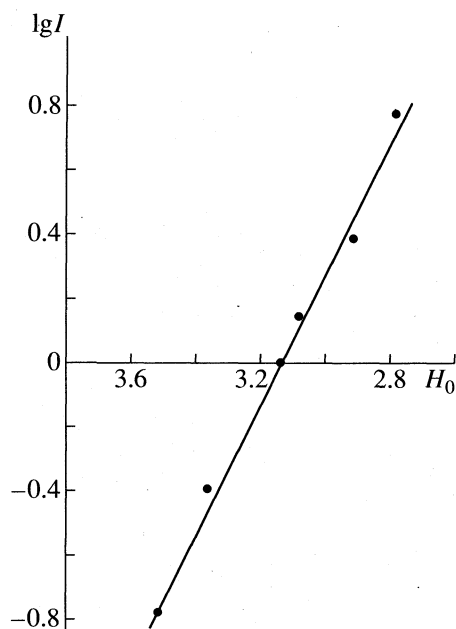


Рис. 2. Зависимость $\lg I = f(H_0)$ для равновесия образования ион-ионного ассоциата $\text{ZnTAPBr}_4\text{H}_2^{2+} \dots (\text{HSO}_4^-)_2$ ($\lambda_{\text{анал}} = 638 \text{ нм}$).

отношению к положению в НОАс становится равным 1042 см^{-1} , а расщепление Q -полосы достигает максимального значения – 2476 см^{-1} . Такой характер спектральных изменений может соответствовать образованию полностью дипротонированной формы по двум *мезо*-атомам азота в *транс*-положении – $\text{H}_2\text{TAPBr}_4\text{H}_2^{2+}$ в условиях высокой кислотности среды [1]. В интервале концентраций H_2SO_4 от 83.9 до 100% продолжающееся bathochrome смещение Q_x -полосы до 14388 см^{-1} сопровождается резким bathochrome смещением Q_y -полосы вплоть до 16051 см^{-1} . При этом расщепление Q -полосы становится меньше (1663 см^{-1}), чем в 100%-ной НОАс (1795 см^{-1}), а интенсивность Q_y -компоненты выше, чем Q_x -компоненты. Известно, что кислотно-основное взаимодействие с внутрициклическими атомами азота должно приводить к уменьшению расщепления ΔQ в спектре монокациона [1, 19–21]. По-видимому, в новой кислотной форме лиганда наряду с двумя *мезо*-атомами азота в кислотно-основное взаимодействие вступает также один из центральных пирролениновых атомов азота, и образуется трикатион $\text{H}_3\text{TAPBr}_4\text{H}_2^{3+} \dots (\text{HSO}_4^-)_3$.

Введение в молекулу H_2TAP атомов брома увеличивает кислотную ионизацию N–H-связей в 5 раз [22], обуславливая так называемую делокализованную структуру реакционного центра [1], что ограничивает возможность кислотно-основ-

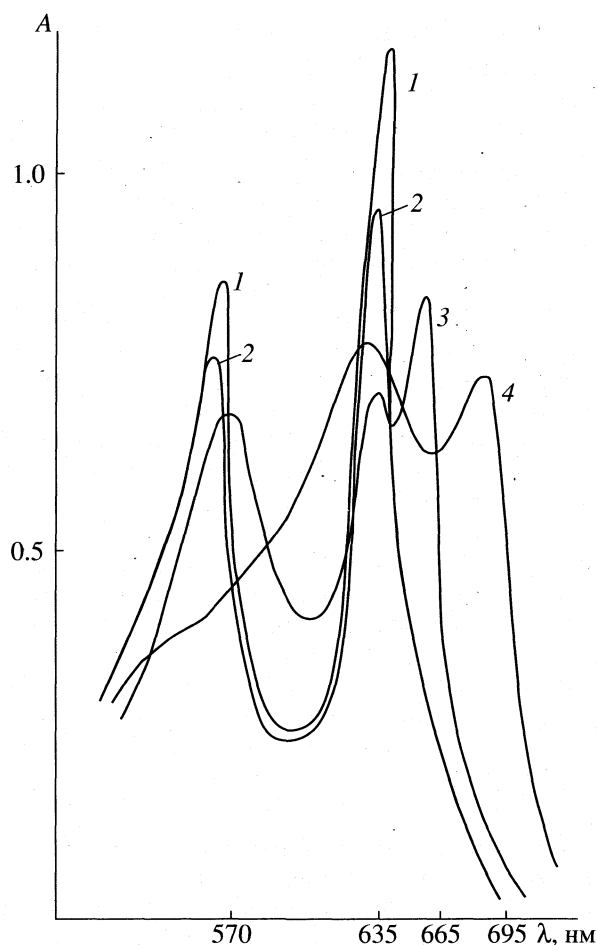


Рис. 3. Электронные спектры поглощения нейтральной и кислотных форм H_2TAPBr_4 в бензоле (1); в буферном растворе H_2SO_4 –антипирин–АсОН при $H_0 = +0.55$ (2); в бинарном растворе H_2SO_4 –АсОН при $H_0 = -3.10$ (3); в 100%-ной H_2SO_4 при $H_0 = -11.9$ (4).

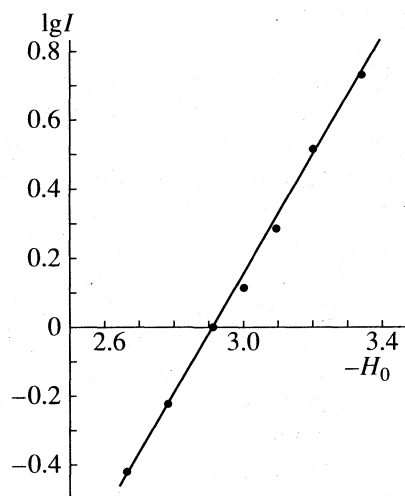


Рис. 4. Зависимость $\lg I = f(H_0)$ для равновесия образования ион-ионного ассоциата $\text{H}_2\text{TAPBr}_4\text{H}_2^{2+} \dots (\text{HSO}_4^-)_2$ ($\lambda_{\text{анал}} = 665 \text{ нм}$).

ного взаимодействия с центральными атомами азота. Действительно, в отличие от изученных тетраазапорфиринов для H_2TAPBr_4 кислотно-основное взаимодействие наблюдается только по одному из внутрициклических атомов азота и в условиях высокой кислотности среды.

Таким образом, введение в макроцикл H_2TAP электроноакцепторных атомов брома не только уменьшает основность лиганда, но изменяет характер и порядок образования кислотных форм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D. // Phthalocyanines: Properties and Applications / Ed. by C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. N.Y.: VCH Publishers, Inc., 1996. V. 4. P. 19.
2. Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Стужин П.А. и др. // Координац. химия. 1996. Т. 22. № 11. С. 866.
3. Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Стужин П.А. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 81.
4. Березин Б.Д., Хелевина О.Г., Стужин П.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. № 5. С. 809.
5. Хелевина О.Г., Стужин П.А., Глазунов А.В., Березин Б.Д. // Химия гетероцикл. соединений. 1987. № 5. С. 629.
6. Стужин П.А., Хелевина О.Г., Рябова М.Н., Березин Б.Д. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 1. С. 94.
7. Березин Б.Д., Стужин П.А., Хелевина О.Г. // Химия гетероцикл. соединений. 1986. № 12. С. 1677.
8. Шатеништейн А.И. Теория кислот и оснований. М.: Госхимиздат, 1949. 316 с.
9. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
10. Островский В.А., Колдобский Г.И. Слабые органические основания. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. 148 с.
11. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.; Л.: Химия, 1964. 179 с.
12. Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Березин Б.Д. // Журн. орган. химии. 1991. Т. 27. № 4. С. 805.
13. Hall N., Spengeman W. // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. № 9. P. 2487.
14. Hall N., Meyer F. // Ibid. 1940. V. 62. № 9. P. 2493.
15. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 520 с.
16. Стрелкова Т.И., Гуринович Г.П. // Журн. прикл. спектроскопии. 1967. Т. 7. № 6. С. 882.
17. Гуринович Г.П., Синяков Г.Н., Шульга А.М. // Там же. 1970. Т. 12. № 4. С. 691.
18. Кузьмицкий В.А., Соловьев К.Н., Цвирко М.П. // Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Ениколопьяна. М.: Наука, 1987. С. 7.
19. Соловьев К.Н., Машенков В.А., Качура Т.Ф. // Оптика и спектроскопия. 1969. Т. 27. № 1. С. 24.
20. Gaspard S., Verdaquer M., Viovy R. // J. Chem. Res. (M). 1979. P. 3072.
21. Bernstein P.A., Lever A.B.P. // Inorg. Chim Acta. 1992. V. 198–200. P. 543.
22. Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Березин Б.Д. // Координац. химия. 1991. Т. 17. № 3. С. 400.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 532.731

ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИИ ИОНА Zn^{2+}
НА РАСТВОРИМОСТЬ ПОРФИРИНОВ

© 1999 г. Г. М. Мамардашвили, Н. Ж. Мамардашвили, О. А. Голубчиков, Б. Д. Березин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 05.05.98 г.

Измерена растворимость одиннадцати цинковых комплексов 5,15-дизамещенных октаалкилпорфиринов с арильными и алкильными заместителями различной природы в бензоле, этаноле и пропаноле при 298 К (растворимость соответствующих безметалльных порфиринов в этих растворителях была исследована нами ранее). Обнаружено, что влияние координации с $Zn(II)$ на растворимость 5,15-дизамещенных порфиринов существенно зависит от природы этого замещения.

Комплексообразование существенно влияет на растворимость порфиринов, изменяя как энергию кристаллической решетки макроцикла, так и его сольватацию в растворе. При этом, в зависимости от природы порфирина, металла и растворителя растворимость комплексов по сравнению с лигандом может увеличиваться или уменьшаться.

Достоверные значения величин ΔG° , ΔH° и ΔS° кристаллических решеток большинства порфиринов, к сожалению, в литературе отсутствуют. Наиболее точное представление об энергиях кристаллических решеток дают теплоты сублимации. Однако и такие результаты существуют, главным образом, только для лигандов и комплексов тетрафенилпорфина (ТФП) и фталоцианина (Фц) и не всегда согласуются друг с другом [1–4]. На основе данных по теплотам сублимации, полученных разными авторами, в большинстве случаев нельзя сделать однозначных выводов даже о том, понижает или повышает энергию кристаллической решетки порфирина и фталоцианина комплексообразование с тем или иным металлом. Так, у фталоцианина, согласно данным [1], комплексообразование с $Zn(II)$ уменьшает энергию кристаллической решетки на 60 кДж/моль, а по данным [2] – энергия кристаллической решетки $ZnФц$ увеличивается на 24 кДж/моль. Более согласованные данные были получены для $ZnТФП$ и $H_2ТФП$ – энергия кристаллической решетки Zn -комплекса тетрафенилпорфина по сравнению с исходным лигандом понижается (на 35 кДж/моль [3], на 32 кДж/моль [4]).

Анализ рентгеноструктурных данных [5] свидетельствует о том, что комплексообразование с фталоцианинами, очевидно, упрочняет кристаллическую решетку макроциклов. Молекулы в кристаллах β -МФц упаковываются таким образом, что мостиковые атомы азота выше- и нижележащих молекул располагаются на нормали к

плоскости молекулы, образуя вместе с четырьмя пиррольными атомами макроцикла квадратную бипирамиду. Введение центрального иона металла такого как $Zn(II)$ приводит к тому, что разрыхляющие орбитали атомов азота выше- и нижележащих молекул перекрываются с $3d$ -орбиталями металла, это вызывает дополнительное межмолекулярное взаимодействие. По-видимому, такое дополнительное межмолекулярное взаимодействие, зависящее от природы металла, может быть характерно не только для фталоцианина, но и для других тетраазпорфиринов [6].

Комплексообразование с тетрафенилпорфином понижает энергию кристаллической решетки в результате исчезновения межмолекулярного взаимодействия между атомами водорода иминогрупп с третичными атомами азота соседней молекулы, а также понижения электронной плотности в макрокольце хромофора [7, 8], что ослабляет π - π -взаимодействие между молекулами. Это находит свое отражение в понижении экзотермичности энтальпий сольватации $ZnТФП$ по сравнению с $H_2ТФП$ во всех некоординирующих растворителях [9].

Данные по растворимости природных порфиринов группы протопорфирина (табл. 1), а также по энтальпиям их растворения, полученные калориметрическим методом [9], когда ΔH_{pc}° комплексов в бензоле принимают меньшие значения, чем для исходных лигандов, свидетельствуют о том, что комплексообразование с этими природными порфиринами, возможно, повышает энергию кристаллической решетки макроцикла. Это может быть следствием особенностей кристаллического состояния порфиринов данного типа.

Другим важным фактором, влияющим на растворимость металлопорфиринов (МП), является экстраординация – дополнительная координа-

ция лигандов ионами металлов. Это свойство присуще многим металлопорфиринам. Количественными характеристиками экстраординации

$$МП + nL = (L)_nМП$$

являются константы устойчивости (K_y) экстракомплексов $(L)_nМП$ металлопорфиринов (МП), а также величины ΔH и ΔS процесса экстраординации, которые рассчитываются как спектральным методом [17, 18], так и из прямых калориметрических измерений [9]. Оба метода дают хорошую сходимость.

В общем случае экстраординация (K_y , ΔH) на Zn-порфиринах зависит от электронодонорной способности растворителя и от других его свойств. Прочнее и быстрее координируются азотсодержащие растворители (имидазол, пиридин, пиперидин), а кислород- и серосодержащие растворители (диметилсульфоксид (ДМСО), этанол) значительно слабее. Чем сильнее выражена экстраординация, тем ниже энтальпия процесса растворения Zn-комплексов и больше их растворимость.

В табл. 1 представлены сравнительные данные по растворимости порфиринов и их Zn-комплексов, имеющихся в литературе [6, 10–16]. Как видно из табл. 1, влияние комплексообразования на растворимость макроцикла в зависимости от его природы очень своеобразно. Помимо экстраординации и энергии кристаллической решетки, в некоторых случаях существенное влияние на растворимость оказывают и другие факторы.

В результате экстраординации на центральном атоме Zn и понижения энергии кристаллической решетки при комплексообразовании растворимость ZnТФП в этаноле по сравнению с лигандом увеличивается в 35 раз. В отличие от тетрафенилпорфина, растворимость Zn-октафенилтетразапорфина в этаноле больше растворимости соответствующего лиганда только в 5 раз. Возможно, что это следствие действия противоположных факторов: увеличения растворимости за счет экстраординации и уменьшения за счет исчезновения специфической сольватации реакционного центра [6] и, возможно, упрочнения кристаллической решетки.

Очень низкая растворимость лиганда—октафенилтетразапорфина в бензоле — одна из особенностей всех тетразапорфириновых лигандов, включая фталоцианин, который практически не растворяется ни в одном из органических растворителей.

В порфразиновом C_8N_8 -цикле связи N—N находятся в сильно ионизированном состоянии. Электронодонорные растворители, обладающие основными свойствами (пиридин, ДМСО и др.) не только вызывают специфическую сольватацию

Таблица 1. Растворимость некоторых порфиринов и их Zn-комплексов [6, 10–16]

Порфирин	Растворитель	$S \times 10^5$, моль/л, (298 К)	
		лиганд	Zn-комплекс
I	этанол	1.8	68.2
II	этанол	1.6	8.6
II	бензол	39	2240
III	ДМФА	122	10.9
III	этилацетат	379	15.0
III	CCl_4	266	12.3
IV	этанол	9.0	18.4
IV	ДМФА	923	27.9
IV	этилацетат	200	11.9
IV	CCl_4	520	10.5

Обозначения: I — 5,10,15,20-тетрафенилпорфин, II — 2,3,7,8,12,13,17,18-октафенилтетразапорфин, III — мезопорфин, IV — дейтеропорфин; ДМФА — диметилформамид.

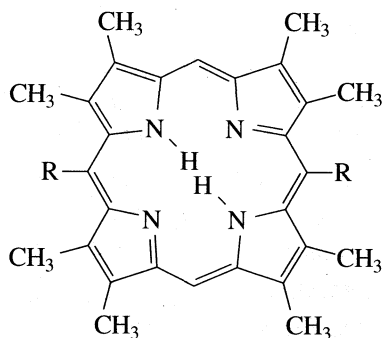
реакционного центра тетразапорфина и его функциональных производных, но и образуют с этими порфиринами своеобразные сольватосили [19–21]. В то же время наличие таких сильно ионизируемых связей N—N создает очень неблагоприятные условия для сольватации таких порфиринов в бензоле и других неполярных, некоординирующих растворителях.

Растворимости мезо-, дейтеро- и протопорфиринов при комплексообразовании с цинком(II) неожиданно оказалась меньше, чем у соответствующих лигандов, причем, и в координирующих, и в некоординирующих растворителях.

Цель данной работы — изучение влияния комплексообразования с Zn(II) на растворимость 5,15-дизамещенных октаалкилпорфиринов с различными арильными и алкильными заместителями в бензоле, этаноле и пропанолу при 298 К. Нами изучена растворимость 11 Zn-комплексов: 2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (1), 5,15-диметил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (2), 5,15-диэтил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (3), 5,15-дипропил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (4), 5,15-дибутил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (5), 2,3,12,13-тетраметил-7,8,17,18-тетрабутилпорфина (6), 5,15-дифенил-2,3,12,13-тетраметил-7,8,17,18-тетрабутилпорфина (7) и его замещенные в фенильных кольцах ($n-NO_2$) (8), ($n-OCH_3$) (9), ($o-OCH_3$) (10), ($m-OCH_3$) (11). Растворимость соответствующих порфиринов-лигандов в этих растворителях была исследована нами ранее [22, 23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые Zn-комплексы (1–11) были синтезированы и очищены по стандартной методике [24]:



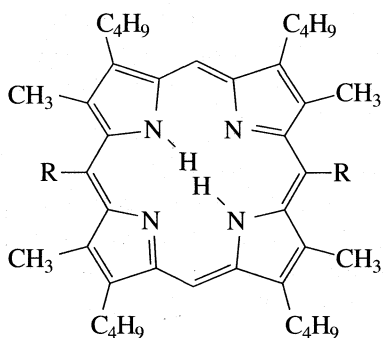
$R = -H$ (1),

$R = -CH_3$ (2),

$R = -C_2H_5$ (3),

$R = -C_3H_7$ (4),

$R = -C_4H_9$ (5),



$R = -H$ (6),

$R = -C_6H_5$ (7),

$R = -C_6H_4(n-NO_2)$ (8),

$R = -C_6H_4(n-OCH_3)$ (9),

$R = -C_6H_4(o-OCH_3)$ (10),

$R = -C_6H_4(m-OCH_3)$ (11).

Растворители – бензол, этанол, пропанол – очищены и обезвожены по методам [25], содержание воды в бензоле не превышало 0.01%, в спиртах – 0.03%.

Растворимость изучалась методом изотермического насыщения из ненасыщенного и пересыщенного растворов со спектрофотометрическим контролем концентрации. Ошибка метода – 5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из данных табл. 2, влияние координации Zn(II) с 5,15-дизамещенными октаалкилпорфиринами на их растворимость существенно зависит от природы такого замещения. В случае декаалкилпорфиринов это влияние зависит от длины мостиковых алкильных заместителей.

Если в 5,15-положении 2,3,7,8,12,13,17,18-октаалкилпорфирина находятся метильные группы или же мостиковые заместители вообще отсутствуют, комплексообразование значительно повышает растворимость макроциклов и в спиртах, и в бензоле. Причем, если в спиртах указанное выше увеличение может быть обусловлено наличием на центральном атоме Zn(II) молекул растворителя в результате экстраординации, то увеличение растворимости одновременно и в бензоле, свидетельствует о том, что данное повышение растворимости является следствием уменьшения у данных цинкпорфиринов энергии кристаллической решетки.

Как и с тетрафенилпорфирином, комплексообразование с октаалкилпорфиринами и 5,15-диметил-октаалкилпорфирином может понижать энергию кристаллической решетки в результате исчезновения межмолекулярного взаимодействия между водородными иминогрупп с третичными атомами азота соседней молекулы, а также понижения электронной плотности в макрокольце хромофора, ослабляющего π - π -взаимодействие между молекулами.

С ростом длины алкила, начиная с этильных заместителей в *мезо*-положении октаалкилпорфиринов, комплексообразование с цинком практически не изменяет растворимость макроциклов в спиртах и даже несколько уменьшает ее в бензоле. По-видимому, это следствие незначительного увеличения энергии кристаллической решетки. В спиртах уменьшение растворимости комплексов (3–5) за счет увеличения энергии кристаллической решетки компенсируется увеличением растворимости за счет экстраординации.

Несомненное увеличение энергии кристаллической решетки при комплексообразовании у порфиринов (3–5) подтверждает идею о том, что для этих порфиринов-лигандов характерна иная упаковка, по-видимому, межмолекулярное взаимодействие между водородными иминогрупп с третичными атомами азота соседней молекулы очень слабое или вообще отсутствует и при координации с Zn(II) уменьшение энергии кристаллической решетки, характерное для других порфиринов как результат исчезновения указанных выше межмолекулярных взаимодействий, естественно, не происходит.

Если в 5,15-положении октаалкилпорфиринов находятся два фенильных остатка, то при ко-

Таблица 2. Растворимость 5,15-дизамещенных октаалкилпорфиринов

Пор- фирин	$S \times 10^5$, моль/л, (298 К)					
	порфирины-лиганды			Zn-комплексы		
	I	II	III	I	II	III
1	2.0	н	н	61	3.8	4.4
2	9.1	н	н	220	16	29
3	730	18	25	670	40	63
4	1340	34	58	890	42	105
5	474	45	85	710	57	146
6	210	1.8	2.2	370	26	66
7	360	0.7	1.1	610	66	174
8	830	1.4	2.0	160	10	15
9	83	н	н	180	14	17
10	4600	3.1	6.4	–	13	24
11	3900	2.4	5.7	–	17	28

Примечание. Приведена растворимость порфиринов-лигандов и Zn-комплексов в бензоле (I), этаноле (II) и пропаноле (III).

ординации с Zn растворимость таких порфиринов увеличивается – в бензоле в 2 раза, в спиртах примерно на порядок, что несколько больше, чем и у тетрафенилпорфина и у соответствующего октаалкилпорфирина.

В то же время, наличие заместителей в фенильных кольцах, будь то электронодонорные или электроноакцепторные заместители в *n*-, *o*- или *m*-положениях, приводит к значительно меньшему росту растворимости Zn-комплексов в этаноле и пропаноле и, в некоторых случаях, к уменьшению растворимости в бензоле. В результате, для серии Zn-комплексов замещенных 5,15-дифенилоктаалкилпорфиринов наблюдаются иные закономерности, чем те, которые были выявлены для серии аналогичных лигандов [23]. Так, максимальной растворимостью в спиртах и в бензоле обладает Zn-дифенилоктаалкилпорфирин без заместителей. Влияние количества, природы и местоположения заместителей в фенильных кольцах на растворимость Zn-комплексов более нивелировано, чем у соответствующих лигандов и находится в пределах – не более чем в 3 раза в бензоле и не более чем в 5 раз в этаноле. Причина уменьшения растворимости в бензоле при координации с Zn(II) у (8) и, предположительно, у (10) и (11), очевидно, та же, что и у (3–5), о чем отмечалось выше.

Таким образом, полученные нами данные по растворимости макроциклов позволяют считать, что влияние координации Zn(II) с 5,15-дизамещенными октаалкилпорфиринами на их растворимость зависит от природы этого замещения.

У октаалкилпорфиринов и некоторых его 5,15-дизамещенных при координации Zn(II) растворимость увеличивается, у других 5,15-дизамещенных – уменьшается, что, по нашему мнению, является следствием их различного кристаллического состояния, а именно, наличия или отсутствия в кристаллах порфиринов межмолекулярного взаимодействия между водородными имино-групп с третичными атомами азота.

Чисто эмпирически, если растворимость в бензоле у безметалльного порфирина не превышает $\sim 5 \times 10^{-3}$ моль/л, то растворимость у соответствующего Zn-комплекса в этом же растворителе будет больше. И, наоборот, если растворимость у порфирина-лиганда больше 5×10^{-3} моль/л, то при координации с Zn(II) растворимость макроцикла будет меньше, чем у безметалльного порфирина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Edwards L., Gouterman M. // J. Molec. Spectrosc. 1970. V. 33. № 2. P. 292.
2. Mac Kay A.G. // Austral. J. Chem. 1973. V. 26. № 11. P. 2425.
3. Edwards L., Dolphin D.H., Gouterman M. // J. Molec. Spectrosc. 1971. V. 38. № 1. P. 16.
4. Перлович Г.Л., Голубчиков О.А. // Успехи химии порфиринов. Т. 1. СПб: Изд-во НИИ химии СПбГУ, 1997. С. 223.
5. Проблемы кристаллохимии / Сб. научных трудов под ред. М.А. Порай-Кошица. М.: Наука, 1988. 168 с.
6. Трофименко Г.М. Термодинамика растворения и сольватации азапорфиринов в органических растворителях: Дис. ... канд. хим. наук. Иванова, 1989.
7. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1986. 520 с.
8. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
9. Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. С. 137–181.
10. Березин М.Б., Крестов Г.А. // Комплексообразование в неводных средах / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. С. 190–223.
11. Березин Б.Д., Койфман О.И., Зелов В.В. и др. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 10. С. 2214.
12. Койфман О.И., Никитина Г.Е., Березин Б.Д. // Там же. 1983. Т. 57. № 3. С. 590.
13. Березин Б.Д., Койфман О.И., Никитина Г.Е. // Там же. 1980. Т. 54. № 10. С. 2481.
14. Трофименко Г.М., Березин Б.Д. // Неорган. химия. 1993. Т. 38. № 6. С. 1049.
15. Трофименко Г.М., Березин М.Б. // Координац. химия. 1992. Т. 18. № 8. С. 816.
16. Трофименко Г.М., Березин М.Б. // Неорган. химия. 1992. Т. 37. № 12. С. 2763.

17. Королева Т.А., Койфман О.И., Березин Б.Д. // Координац. химия. 1981. Т. 7. № 11. С. 1642.
18. Карманова Т.В., Койфман О.И., Березин Б.Д. // Там же. 1983. Т. 9. С. 772.
19. Хелевина О.Г., Петров О.А., Березин Б.Д. // Там же. 1996. Т. 22. № 12. С. 898.
20. Петров О.А., Чижова Н.В., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 259.
21. Stuzhin P., Khelevina O., Berezin B. Phthalocyanines / Ed. by C. Leznoff, A. Lever. VCH Publishers, Inc., 1996. V. 4. P. 19.
22. Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh., Golubchikov O.A., Berezin B.D. // Tez. docl. VII Intern. Conf. on Problems of Solvation and Comp. Form. in Solutions. Ivanovo, 1998.
23. Трофименко Г.М., Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А. и др. // Журн. физ. химии. 1997. № 2. С. 1298.
24. Мамардашвили Н.Ж., Зданович С.А., Голубчиков О.А. // Журн. орган. химии. 1996. Т. 3. № 5. С. 788.
25. Вайсбергер А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки: Пер. с англ. М.: Мир, 1958. 518 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА РОЛИ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ МОНОКРАУН-ЭФИРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

© 1999 г. Н. В. Бондарев

Харьковский государственный университет

Поступила в редакцию 05.05.98 г.

Проведена сравнительная количественная оценка роли водно-органического растворителя (вода–метанол, вода–2–пропанол, вода–ацетонитрил) в равновесиях комплексообразования ионов натрия и калия с 18-краун-6- и дибензо-18-краун-6-эфирами на основе термодинамического анализа сольватации реагентов в рациональной шкале.

Выявление закономерностей влияния природы растворителя на энергетику реакций – одна из важнейших задач физической химии растворов [1]. Основы количественного анализа влияния растворителя на равновесия диссоциации и комплексообразования с учетом сольватации реагентов изложены в [2, 3]. В настоящей работе проанализирована взаимосвязь [4] термодинамических параметров реакции образования монокраун-эфирных комплексов ионов натрия и калия в смесях вода–метанол [5], вода–2–пропанол [6, 7], вода–ацетонитрил [8] с энергетическими характеристиками сольватации центральных (Na^+ , K^+) и комплексных (ML^+) ионов, а также лигандов L = (18-краун-6 и дибензо-18-краун-6) на основе рационального подхода [9, 10].

Краун-эфирные (18-краун-6) комплексы ионов натрия и калия в смесях вода–метанол (табл. 1, 2). Дестабилизация ионов натрия, калия и лиганда, а также взаимодействие комплексных ионов с молекулами метанола являются причиной увеличения устойчивости краун-эфирных комплексов ионов щелочных металлов при добавлении к воде мети-

лового спирта. Изменения энтальпии и энтропии при образовании комплексов в водных растворах метанола указывают на преобладание энергетического (энтальпийного) вклада в ΔG_{ML^+} . При этом до концентрации метанола 0.7 мол. доли структурные изменения (энтропийный вклад) способствуют увеличению устойчивости 18-краун-6– Na^+ и уменьшению устойчивости 18-краун-6– K^+ -комплексов.

Наличие максимумов эндотермичности переноса ионов M^+ и ML^+ из воды в смеси вода–метанол при концентрациях спирта 0.2–0.3 мол. доли подтверждает известный факт, что эффект гидрофобной гидратации в системе вода–метанол проявляется до довольно больших концентраций спирта. Увеличение экзотермичности переноса реакции комплексообразования ионов натрия и калия с 18-краун-6-эфиром из воды в смеси H_2O – MeOH сопровождается значительным уменьшением экзотермичности сольватации краун-эфира и повышением экзотермичности переноса центральных ионов, суммарный эффект которых перекрывает наблюдаемый рост эндотермичности переноса

Таблица 1. Константы устойчивости, термодинамические параметры (кДж/моль) переноса реакции комплексообразования ионов натрия с 18-краун-6-эфиром и реагентов в системе вода–метанол при 298 К

x_{MeOH} , мол. доли	$\lg K$	$-\Delta G_{\text{NaL}^+}$	$-\Delta\Delta G_{\text{NaL}^+}$	$\Delta G_{\text{trs, Na}^+}$	$\Delta G_{\text{trs, L}}$	$\Delta G_{\text{trs, NaL}^+}$	$-\Delta H_{\text{NaL}^+}$	$\Delta\Delta H_{\text{NaL}^+}$	$\Delta H_{\text{trs, Na}^+}$	$\Delta H_{\text{trs, L}}$	$\Delta H_{\text{trs, NaL}^+}$	$T\Delta S_{\text{NaL}^+}$	$\Delta(T\Delta S_{\text{NaL}^+})$	$T\Delta S_{\text{trs, Na}^+}$	$T\Delta S_{\text{trs, L}}$	$T\Delta S_{\text{trs, NaL}^+}$
0	2.24	12.9	0	0	0	0	16.1	0	0	0	0	–3.2	0	0	0	0
0.123	2.82	16.1	3.2	2.3	0.9	0	15.0	1.0	2.0	18.0	21.0	1.1	4.0	0	17.0	21.0
0.273	3.33	19.0	6.1	4.2	2.0	–0.1	16.0	0	6.0	29.0	35.0	3.0	6.0	2.0	27.0	35.0
0.458	3.85	22.0	9.1	5.6	3.4	–0.1	17.0	–1.0	4.0	34.0	37.0	5.0	8.0	–1.0	31.0	37.0
0.692	4.54	25.9	13.0	6.4	5.2	–1.4	20.0	–4.0	–2.0	40.0	34.0	5.9	9.0	–8.0	35.0	36.0
1.0	5.69	32.5	19.6	6.4	7.5	–5.7	34.6	–19.0	–21.0	58.0	18.0	–2.1	1.0	–27.0	50.0	24.0

Таблица 2. Константы устойчивости, термодинамические параметры (кДж/моль) переноса реакции комплексообразования ионов калия с 18-краун-6-эфиром и реагентов в системе вода–метанол при 298 К

x_{MeOH} , мол. доли	$\lg K$	$-\Delta G_{\text{KL}}^+$	$-\Delta\Delta G_{\text{KL}}^+$	$\Delta G_{\text{trs,K}}^+$	$\Delta G_{\text{trs,L}}^+$	$\Delta G_{\text{trs,KL}}^+$	$-\Delta H_{\text{KL}}^+$	$-\Delta\Delta H_{\text{KL}}^+$	$\Delta H_{\text{trs,K}}^+$	$\Delta H_{\text{trs,L}}^+$	$\Delta H_{\text{trs,KL}}^+$	$-T\Delta S_{\text{KL}}^+$	$-\Delta(T\Delta S_{\text{KL}}^+)$	$T\Delta S_{\text{trs,K}}^+$	$T\Delta S_{\text{trs,L}}^+$	$T\Delta S_{\text{trs,KL}}^+$
0	3.78	21.7	0	0	0	0	24.9	0	0	0	0	3.2	0	0	0	0
0.123	4.09	23.3	1.6	2.3	0.9	1.6	31.6	7.0	1.0	18.0	12.0	8.3	5.0	-1.0	17.0	11.0
0.273	4.59	26.2	4.5	4.3	2.0	1.8	36.4	12.0	5.0	29.0	22.0	10.2	7.0	1.0	27.0	21.0
0.458	5.26	30.0	8.3	5.9	3.4	1.0	34.7	10.0	3.0	34.0	27.0	4.7	2.0	-3.0	31.0	26.0
0.692	6.34	36.2	14.5	7.5	5.2	-1.8	41.0	16.0	-2.0	40.0	22.0	4.8	2.0	-10.0	35.0	23.0
1.0	7.59	43.3	21.6	7.7	7.5	-6.4	52.9	28.0	-19.0	58.0	11.0	9.6	6.0	-27.0	50.0	17.0

Таблица 3. Константы устойчивости, термодинамические параметры (кДж/моль) переноса реакции комплексообразования ионов натрия с 18-краун-6-эфиром и реагентов в системе вода–2-пропанол при 298 К

x_{PrOH} , мол. доли	$\lg K$	$-\Delta G_{\text{NaL}}^+$	$-\Delta\Delta G_{\text{NaL}}^+$	$\Delta G_{\text{trs,Na}}^+$	$\Delta G_{\text{trs,L}}^+$	$\Delta G_{\text{trs,NaL}}^+$	$-\Delta H_{\text{NaL}}^+$	$-\Delta\Delta H_{\text{NaL}}^+$	$-\Delta H_{\text{trs,Na}}^+$	$\Delta H_{\text{trs,L}}^+$	$\Delta H_{\text{trs,NaL}}^+$	$T\Delta S_{\text{NaL}}^+$	$\Delta(T\Delta S_{\text{NaL}}^+)$	$-T\Delta S_{\text{trs,Na}}^+$	$T\Delta S_{\text{trs,L}}^+$	$T\Delta S_{\text{trs,NaL}}^+$
0	2.24	12.8	0	0.2	0	0	16.1	0	0	0	0	-3.3	0	0	0	0
0.070	2.90	16.5	3.7	1.2	1.4	-1.1	14.0	2.0	3.0	24.0	23.0	2.5	6.0	4.0	23.0	25.0
0.167	2.75	15.7	2.9	1.4	2.1	0.6	26.0	-10.0	4.0	34.0	20.0	-10.3	-7.0	5.0	32.0	20.0
0.310	2.96	16.9	4.1	2.2	5.1	3.2	26.0	-10.0	7.0	38.0	21.0	-9.1	-6.0	9.0	33.0	18.0
0.545	3.73	21.3	8.5	6.5	6.8	4.8	7.6	9.0	19.0	43.0	33.0	13.7	17.0	26.0	36.0	27.0
1.0	5.04	28.8	16.0	10.4	7.2	1.6	26.0	-10.0	44.0	57.0	3.0	2.8	6.0	54.0	50.0	2.0

комплексных ионов 18-краун-6- M^+ . Таким образом, большие органические катионы, представляющие собой ион металла в органической оболочке краун-эфира, в большей степени оказывают структуроразрушающее действие на растворитель, проявляющееся в уменьшении экзотермичности переноса комплексных ионов по сравнению с центральными ионами натрия и калия. Уменьшение экзотермичности переноса ML^+ и лиганда, а также увеличение теплотворной способности сольватации ионов Na^+ и K^+ приводит к росту энтропии сольватации катиона 18-краун-6- M^+ и лиганда и уменьшению энтропии сольватации катионов натрия и калия.

Краун-эфирные (18-краун-6) комплексы ионов натрия и калия в смесях вода–2-пропанол (табл. 3, 4). Увеличение содержания 2-пропанола в смешанном растворителе способствует дестабилизации (уменьшению сольватации) катионов Na^+ , 18-краун-6- Na^+ , лиганда и незначительной стабилизации катионов 18-краун-6- K^+ и K^+ .

В смесях вода–2-пропанол, как и в смесях вода–метанол (табл. 1, 2), образуются энтальпийно стабилизированные комплексы катионов с 18-краун-6-эфиром.

В то же время величина и знак энтропийного вклада в изменение устойчивости 18-краун-6- M^+ -комплексов в значительной мере зависят от состава смешанного растворителя. Основной вклад в изменение устойчивости краун-эфирных комплексов иона калия вносит дестабилизация лиганда, в то время как возрастание устойчивости 18-краун-6- Na^+ сопряжено с ослаблением сольватации как лиганда, так и центрального иона.

Таким образом, изменение устойчивости краун-эфирных комплексов катионов в смесях вода–изопропанол отражает суммарный эффект трех сольватационных факторов противоположной направленности – сольватации M^+ , ML^+ и лиганда. Так, образование 18-краун-6- K^+ -комплексов сопровождается компенсацией энергии Гиббса переноса ионов K^+ и 18-краун-6- K^+ . При образовании 18-краун-6- Na^+ суммарный эффект дестабилизации Na^+ и лиганда не только компенсирует, но и перекрывает дестабилизирующий вклад уменьшения сольватации иона NaL^+ в устойчивость монокраун-эфирных комплексов.

Таблица 4. Константы устойчивости, термодинамические параметры (кДж/моль) переноса реакции комплексообразования ионов калия с 18-краун-6-эфиром и реагентов в системе вода–2-пропанол при 298 К

x_{PrOH} , мол. доли	$\lg K$	$-\Delta G_{\text{KL}}^+$	$-\Delta\Delta G_{\text{KL}}^+$	$\Delta G_{\text{trs,K}}^+$	$\Delta G_{\text{trs,L}}$	$-\Delta G_{\text{trs,KL}}^+$	$-\Delta H_{\text{KL}}^+$	$\Delta\Delta H_{\text{KL}}^+$	$\Delta H_{\text{trs,K}}^+$	$\Delta H_{\text{trs,L}}$	$\Delta H_{\text{trs,KL}}^+$	$T\Delta S_{\text{KL}}^+$	$\Delta(T\Delta S_{\text{KL}}^+)$	$T\Delta S_{\text{trs,K}}^+$	$T\Delta S_{\text{trs,L}}$	$T\Delta S_{\text{trs,KL}}^+$
0	3.78	21.6	0	0	0	0	24.9	0	0	0	0	-3.3	0	0	0	0
0.070	4.14	23.6	2.0	0.1	1.4	0.5	26.4	-1.0	23.0	24.0	46.0	-2.8	1.0	23.0	23.0	47.0
0.167	4.43	25.3	3.7	-0.2	2.1	1.8	20.9	4.0	22.0	34.0	60.0	4.4	8.0	22.0	32.0	62.0
0.310	4.61	26.3	4.7	-0.7	5.1	0.3	34.4	-10.0	19.0	38.0	47.0	-8.1	-5.0	20.0	33.0	48.0
0.545	5.19	29.6	8.0	-1.2	6.8	2.4	6.1	19.0	7.0	43.0	69.0	23.5	27.0	8.0	36.0	71.0
1.0	5.23	29.9	8.3	-2.1	7.2	3.2	24.1	1.0	-3.0	57.0	55.0	5.8	9.0	-1.0	50.0	58.0

Таблица 5. Константы устойчивости, термодинамические параметры (кДж/моль) переноса реакции комплексообразования ионов натрия с 18-краун-6-эфиром и реагентов в системе вода–ацетонитрил при 298 К

$x_{\text{CH}_3\text{CN}}$, мол. доли	$\lg K$	$-\Delta G_{\text{NaL}}^+$	$-\Delta\Delta G_{\text{NaL}}^+$	$\Delta G_{\text{trs,Na}}^+$	$\Delta G_{\text{trs,L}}$	$-\Delta G_{\text{trs,NaL}}^+$	$-\Delta H_{\text{NaL}}^+$	$\Delta\Delta H_{\text{NaL}}^+$	$-\Delta H_{\text{trs,Na}}^+$	$\Delta H_{\text{trs,L}}$	$\Delta H_{\text{trs,NaL}}^+$	$T\Delta S_{\text{NaL}}^+$	$\Delta(T\Delta S_{\text{NaL}}^+)$	$-T\Delta S_{\text{trs,Na}}^+$	$T\Delta S_{\text{trs,L}}$	$T\Delta S_{\text{trs,NaL}}^+$
0	2.24	12.9	0	0	0	0	-16.1	0	0	0	0	-3.2	0	0	0	0
0.099	2.91	16.6	3.7	-1.8	0.3	5.2	-7.9	8.0	10.0	11.0	9.0	8.7	12.0	8.0	11.0	15.0
0.226	3.23	18.5	5.6	-2.4	0.7	7.3	-11.4	5.0	13.0	11.0	3.0	7.1	10.0	11.0	10.0	9.0
0.397	3.38	19.3	6.4	-1.8	1.2	7.0	-0.4	16.0	18.0	18.0	16.0	18.9	22.0	16.0	17.0	23.0
0.637	4.63	26.4	13.5	-0.2	2.0	11.7	-6.0	10.0	22.0	17.0	5.0	20.4	24.0	22.0	15.0	17.0
1.0	6.00	34.2	21.3	11.2	3.5	6.6	11.0	27.0	12.0	16.0	31.0	45.2	48.0	23.0	13.0	38.0

Энтальпии и энтропии комплексообразования изменяются экстремально в зависимости от состава смеси вода–изопропанол: минимуму отвечает 0.1–0.2, а максимуму – 0.6 мол. доли 2-пропанола. Такой характер изменений составляющих энергии Гиббса комплексообразования обусловлен преимущественно энтальпийными и энтропийными характеристиками переноса комплексных ионов ML^+ из воды в смешанные растворители.

Рост концентрации спирта сопровождается уменьшением прочности связей лиганд – молекулы растворителя, увеличением экзотермичности (уменьшением энтропии) сольватации Na^+ и максимумом (при 0.2 мол. доли спирта) эндотермичности энтальпии (энтропийной составляющей $T\Delta S_{\text{trs}}$) переноса K^+ . Сольватация незаряженного лиганда осуществляется посредством водородных связей и сил межмолекулярного взаимодействия, преимущественно индукционных и дисперсионных, суммарная энергия которых уменьшается при постепенной замене воды на спирт, поэтому $\Delta G_{\text{trs,L}} > 0$.

Зависимости энтальпии переноса ионов K^+ и KL^+ в системе H_2O –2-PrOH, так же как и в водных растворах метанола, носят экстремальный харак-

тер, однако, максимум эндотермичности переноса ионов смещен в область меньших концентраций изопропанола (0.05–0.2 мол. доли), что объясняется усилением эффекта гидрофобной гидратации с увеличением эффективного размера молекул 2-пропанола по сравнению с MeOH. Наличие второго максимума эндотермичности переноса иона 18-краун-6- M^+ (0.6 мол. доли 2-пропанола) подтверждает неполноту экранирования центральных ионов краун-эфирным кольцом от взаимодействия с молекулами растворителя. Поэтому изменение энтальпии переноса 18-краун-6- M^+ определяется сольватационным поведением как лиганда (эндоэффект переноса), так и центральных ионов (экзоэффект переноса).

Краун-эфирные (18-краун-6) комплексы ионов натрия и калия в смесях вода–ацетонитрил (табл. 5, 6). Увеличение концентрации ацетонитрила в смешанном растворителе дестабилизирует лиганд и стабилизирует комплексные ионы. Изменения энергии Гиббса переноса ионов комплексообразователей (Na^+ , K^+) носят экстремальный характер, уменьшаются вплоть до концентрации ацетонитрила 0.7 мол. доли и положительны в чистом ацетонитриле. Можно заключить, что изме-

Таблица 6. Константы устойчивости, термодинамические параметры (кДж/моль) переноса реакции комплексообразования ионов калия с 18-краун-6-эфиром и реагентов в системе вода–ацетонитрил при 298 К

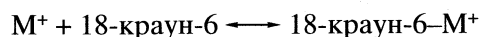
$x_{\text{CH}_3\text{CN}}$, мол. доли	$\lg K$	$-\Delta G_{\text{KL}}^+$	$-\Delta\Delta G_{\text{KL}}^+$	$\Delta G_{\text{trs, K}^+}$	$\Delta G_{\text{trs, L}}$	$\Delta G_{\text{trs, KL}}^+$	$-\Delta H_{\text{KL}}^+$	$\Delta\Delta H_{\text{KL}}^+$	$-\Delta H_{\text{trs, K}^+}$	$\Delta H_{\text{trs, L}}$	$\Delta H_{\text{trs, KL}}^+$	$T\Delta S_{\text{KL}}^+$	$\Delta(T\Delta S_{\text{KL}}^+)$	$-T\Delta S_{\text{trs, K}^+}$	$T\Delta S_{\text{trs, L}}$	$T\Delta S_{\text{trs, KL}}^+$
0	3.78	21.6	0	0	0	0	24.9	0	0	0	0	-3.3	0	0	0	0
0.099	4.10	23.4	1.8	-2.3	0.3	-3.8	20.9	4.0	12.0	11.0	3.0	2.0	5.0	10.0	11.0	6.0
0.226	4.61	26.3	4.7	-3.3	0.7	-7.3	25.6	-1.0	15.0	11.0	-5.0	0	3.0	12.0	10.0	1.0
0.397	4.98	28.4	6.8	-2.6	1.2	-8.2	18.9	6.0	22.0	18.0	2.0	9.0	12.0	19.0	17.0	10.0
0.637	5.66	32.3	10.7	-1.4	2.0	-10.1	25.0	0	26.0	17.0	-9.0	7.0	10.0	24.0	15.0	1.0
1.0	7.04	40.2	18.6	5.3	3.5	-9.8	4.0	21.0	22.0	16.0	15.0	36.0	39.0	27.0	13.0	25.0

Таблица 7. Константы устойчивости, термодинамические параметры (кДж/моль) переноса реакции комплексообразования ионов натрия с дибензо-18-краун-6-эфиром и реагентов в системе вода–ацетонитрил при 298 К

$x_{\text{CH}_3\text{CN}}$, мол. доли	$\lg K$	$-\Delta G_{\text{NaL}}^+$	$-\Delta\Delta G_{\text{NaL}}^+$	$\Delta G_{\text{trs, Na}^+}$	$-\Delta G_{\text{trs, L}}$	$-\Delta G_{\text{trs, NaL}}^+$	ΔH_{NaL}^+	$\Delta\Delta H_{\text{NaL}}^+$	$-\Delta H_{\text{trs, Na}^+}$	$\Delta H_{\text{trs, L}}$	$\Delta H_{\text{trs, NaL}}^+$	$T\Delta S_{\text{NaL}}^+$	$\Delta(T\Delta S_{\text{NaL}}^+)$	$-T\Delta S_{\text{trs, Na}^+}$	$T\Delta S_{\text{trs, L}}$	$T\Delta S_{\text{trs, NaL}}^+$
0	2.90	16.6	0	0	0	0	-42.7	0	0	0	0	-26.0	0	0	0	0
0.099	3.46	19.8	3.2	-1.8	-5.0	10.0	-23.5	19.0	10.0	26.0	35.0	-4.0	22.0	8.0	31.0	45.0
0.226	3.79	21.7	5.1	-2.4	-11.8	19.3	-5.5	37.0	13.0	15.0	39.0	16.0	42.0	11.0	27.0	58.0
0.397	3.71	21.2	4.6	-1.8	-18.3	24.7	0.9	44.0	18.0	3.0	29.0	22.0	48.0	16.0	21.0	53.0
0.637	4.27	24.4	7.8	-0.2	-21.4	29.4	-7.6	35.0	22.0	7.0	20.0	17.0	43.0	22.0	28.0	49.0
1.0	6.28	35.8	19.2	11.2	-22.6	30.6	-33.7	9.0	12.0	1.0	-2.0	2.0	28.0	23.0	24.0	29.0

нения устойчивости краун-эфирных комплексов в водных растворах ацетонитрила (до 0.6 мол. доли) обусловлены преимущественно возрастанием сольватации 18-краун-6- M^+ . А наблюдаемое резкое повышение устойчивости комплексов в ацетонитриле обусловлено дестабилизацией центральных ионов калия и натрия.

Приведенные в табл. 5, 6 результаты показывают, что образование монокраун-эфирных комплексов сопровождается близкими по величине и противоположными по знаку изменениями энтальпий и энтропий переноса лиганда и катионов Na^+ , K^+ . Поэтому изменения энтальпии и энтропии переноса реакции



из воды в смешанный растворитель $\Delta\Delta H_{\text{ML}}^+$ и $\Delta(T\Delta S_{\text{ML}}^+)$ равны изменению энтальпии и энтропии переноса комплексных ионов в пределах ошибки определения этих величин.

Как известно, в смесях вода–ацетонитрил упорочения (стабилизации) структуры воды молекулами ацетонитрила не происходит, поэтому на зависимостях энтальпии и энтропии переноса ионов

Na^+ , K^+ от содержания ацетонитрила отсутствуют экстремумы.

Краун-эфирные (дибензо-18-краун-6) комплексы ионов натрия и калия в смесях вода–ацетонитрил (табл. 7, 8). В смесях, содержащих до 0.6 мол. доли ацетонитрила как ионы (Na^+ , K^+ , дибензо-18-краун-6- M^+), так и лиганд в большей степени стабилизированы молекулами смешанного растворителя. Однако, если стабилизация иона дибензо-18-краун-6- M^+ ведет к росту устойчивости комплекса, то увеличение сольватации центральных ионов и лиганда вызывает противоположный эффект. Как следствие изменения энергии Гиббса переноса реакции ($\Delta\Delta G_{\text{ML}}^+$) невелики при концентрациях неводного компонента до 0.6 мол. доли.

Дестабилизация катионов натрия и калия и постоянство энергии Гиббса переноса лиганда и ML^+ -ионов способствуют росту устойчивости краун-эфирных комплексов при высоких содержаниях ацетонитрила. В системе Na^+ –дибензо-18-краун-6-эфир изменения энтальпии и энтропии переноса реакции комплексообразования, лиганда и дибензо-18-краун-6- Na^+ положительны при

Таблица 8. Константы устойчивости, термодинамические параметры (кДж/моль) переноса реакции комплексообразования ионов калия с дибензо-18-краун-6-эфиром и реагентов в системе вода–ацетонитрил при 298 К

$x_{\text{CH}_3\text{CN}}$, мол. доли	$\lg K$	$-\Delta G_{\text{KL}}^+$	$-\Delta\Delta G_{\text{KL}}^+$	$\Delta G_{\text{trs}, \text{K}^+}$	$-\Delta G_{\text{trs}, \text{L}}$	$\Delta G_{\text{trs}, \text{KL}}^+$	ΔH_{KL}^+	$-\Delta\Delta H_{\text{KL}}^+$	$-\Delta H_{\text{trs}, \text{K}^+}$	$\Delta H_{\text{trs}, \text{L}}$	$\Delta H_{\text{trs}, \text{KL}}^+$	$T\Delta S_{\text{KL}}^+$	$-\Delta(T\Delta S_{\text{KL}}^+)$	$-T\Delta S_{\text{trs}, \text{K}^+}$	$T\Delta S_{\text{trs}, \text{L}}$	$T\Delta S_{\text{trs}, \text{KL}}^+$
0	3.41	19.5	0	0	0	0	4.1	0	0	0	0	24.0	0	0	0	0
0.099	4.06	23.2	3.7	-2.3	5.0	-11.0	-6.4	10.0	12.0	26.0	4.0	17.0	7.0	10.0	31.0	14.0
0.226	4.29	24.5	5.0	-3.3	11.8	-20.1	-14.7	19.0	15.0	15.0	-19.0	10.0	14.0	12.0	27.0	1.0
0.397	4.36	24.9	5.4	-2.6	18.3	-26.3	-18.2	22.0	22.0	3.0	-41.0	7.0	17.0	19.0	21.0	-15.0
0.637	4.85	27.7	8.2	-1.4	21.4	-31.0	-20.8	25.0	26.0	7.0	-44.0	7.0	17.0	24.0	28.0	-13.0
1.0	5.89	33.6	14.1	5.3	22.6	-31.4	-10.9	15.0	22.0	1.0	-36.0	23.0	1.0	27.0	24.0	-4.0

всех составах смешанного растворителя. В то же время энтальпийные и энтропийные изменения, сопровождающие перенос реакции и реагентов с участием K^+ , отрицательны.

Таким образом, перенос реакции комплексообразования из воды в смеси вода–ацетонитрил является энтальпиеуправляемым при образовании дибензо-18-краун-6- Na^+ и энтропиеуправляемым при образовании дибензо-18-краун-6- K^+ -комплексов. Наличие максимума эндотермичности переноса комплексных ионов и лиганда при концентрациях ацетонитрила 0.1–0.2 мол. доли и отсутствие такового на зависимостях энтальпийной и энтропийной характеристик переноса катионов натрия и калия от состава смеси вода–ацетонитрил отражают специфику сольватации дибензо-18-краун-6-эфира, содержащего полярные (гидрофильные) и неполярные (гидрофобные) группы атомов. Это позволяет предположить достаточно эффективную экранизацию центральных ионов краун-эфирным кольцом от взаимодействия с молекулами растворителя.

Антибатный характер изменений энтальпии переноса лиганда и дибензо-18-краун-6- K^+ и симбатный – для изменений энтальпии переноса дибензо-18-краун-6- Na^+ и лиганда свидетельствуют о выраженной экранизации иона натрия, несмотря на топологическое соответствие иона K^+ полости дибензо-18-краун-6-эфира. Экстремальное изменение энтальпии и энтропии переноса дибензо-18-краун-6-эфира с максимумом при концентрациях ацетонитрила 0.1–0.2 мол. доли, по-видимому, связано с различными механизмами гидратации и сольватации эфира. В воде гидратация эфира осуществляется преимущественно за счет водородных связей, в ацетонитриле имеют место специфические (донорно-акцепторные) и универсальные (дисперсионные) взаимодействия между краун-эфиром и молекулами ацетонитрила. Конкурирующий характер сольватации гидрофильных и гидрофобных фрагментов дибензо-18-краун-6-эфира приводит к наличию отмеченных экстремумов.

у н-6-эфира приводит к наличию отмеченных экстремумов.

Первые добавки ацетонитрила к воде оказывают разрушающее действие как на Н-связи вода–вода, так и на Н-связи вода–полиэфир, уменьшая тем самым экзотермичность сольватации эфира. При дальнейших добавках органического компонента (>0.2 мол. доли ацетонитрила) к воде наблюдаемое уменьшение эндотермичности переноса дибензо-18-краун-6-эфира из воды в смешанный растворитель может быть объяснено усилением специфических и универсальных взаимодействий.

Сопоставление приведенных в табл. 1–8 результатов исследования энергетики комплексообразования ионов натрия и калия с краун-эфирами и сольватации реагентов в водно-органических растворителях позволяет сделать определенные обобщения.

Увеличение устойчивости изученных комплексов в неводных и смешанных растворителях по сравнению с водой отражает суммарное изменение термодинамических параметров сольватации катионов и лигандов.

Более высокие значения констант устойчивости комплексов 18-краун-6- K^+ можно объяснить топологическим фактором – соответствием размеров иона диаметру внутренней полости макроцикла. Из сопоставления констант устойчивости комплексов 18-краун-6- и дибензо-18-краун-6-эфиров с ионами натрия и калия в смесях вода–ацетонитрил следует, что в чистом ацетонитриле образование более стабильных комплексов 18-краун-6- K^+ по сравнению с дибензо-18-краун-6- K^+ , по-видимому, связано, с одной стороны, со стерическими препятствиями в случае комплексообразования с дибензокраун-эфиром, а с другой – с уменьшением электронодонорной способности краун-эфирной полости при введении двух бензольных заместителей в положения 2, 3 и 11, 12. Для аналогичных краун-эфирных комплексов иона натрия наблюдается обратная закономерность, что под-

тверждает необходимость учета помимо геометрических и электронных факторов особенностей сольватации реагентов, т.е. природы смешанного растворителя.

Зависимости энергий Гиббса комплексообразования от обратной величины макродиелектрической проницаемости (D) растворителей прямолинейны, однако, угол наклона зависит от состава смешанного растворителя. Наличие подобных изломов на зависимостях энергии Гиббса переноса ионов от D^{-1} позволяет предположить неизменность ковалентной составляющей энергии Гиббса сольватации ионов, постоянство радиуса сольватированного (гидратированного) иона в пределах составов смешанного растворителя, отвечающих изломам, а также аддитивность энергии Гиббса взаимодействия краун-эфиров с молекулами растворителя.

В спирто-водных растворителях реакция образования краун-эфирных комплексов катионов сопровождается энтальпийной стабилизацией. В смесях вода–ацетонитрил в зависимости от состава образуются либо энтальпийно, либо энтропийно стабилизированные комплексы, или же энтальпийный и энтропийный вклады в устойчивость соизмеримы.

Перенос реакции образования монокраун-эфирных комплексов катионов из воды в водно-органические растворители сопровождается дополнительной энтропийной стабилизацией (за исключением реакции образования 18-краун-6- K^+ в смеси H_2O – $MeOH$ и дибензо-18-краун-6- K^+ в смеси H_2O – CH_3CN).

Дестабилизация ионов Na^+ , K^+ , 18-краун-6-лиганда и стабилизация ML^+ в изученных водно-органических растворителях приводят к росту устойчивости комплексов. Стабилизация дибензо-18-краун-6-эфира в смесях вода–ацетонитрил и дестабилизация катионов 18-краун-6- Na^+ в смесях вода–изопропанол противодействуют образованию устойчивых комплексов.

Энтальпии переноса краун-эфиров положительны как в спирто-водных, так и в водно-ацетонитрильных растворителях, что свидетельствует об уменьшении энергетики взаимодействий эфиров с молекулами смешанных растворителей по сравнению с водой. Изменения энтропии переноса лигандов также положительны, однако, перенос дибензо-18-краун-6-эфира из воды в ацетонитрил сопровождается большими величинами $T\Delta S$, чем ΔH (для других систем – обратная закономерность), а, следовательно, энтропийной стабилизацией лиганда.

Экзотермичность переноса центральных ионов из воды в водно-органические растворители преимущественно возрастает, что свидетельствует, в частности, об усилении ион-дипольных взаимодействий за счет уменьшения макродиелектрической проницаемости среды при добавлении к воде

органического растворителя. При этом сопровождающие процесс переноса ионов энтропийные изменения $T\Delta S$ также отрицательны, но по абсолютной величине они превосходят энтальпии переноса ионов, обеспечивая тем самым энтропийную дестабилизацию катионов. Исключение составляют ион калия в водно-изопропанольном и ионы K^+ , Na^+ в водно-ацетонитрильном (до 0.6 мол. доли CH_3CN) растворителях, для которых $|\Delta H_{trs, M^+}| > |T\Delta S_{trs, M^+}|$.

Перенос комплексных ионов из воды в смешанные растворители сопровождается эндотермичным тепловым эффектом и положительными изменениями энтропийного вклада, за исключением системы (дибензо-18-краун-6- K^+)– H_2O – CH_3CN .

Таким образом, рост экзотермичности переноса реакции образования краун-эфирных комплексов из воды в смеси вода–метанол и вода–ацетонитрил (дибензо-18-краун-6- K^+) обусловлен изменением энтальпии сольватации 18-краун-6-лиганда. Эндотермичность переноса реакции комплексообразования из воды в смеси вода–ацетонитрил и вода–2-пропанол обязана как росту экзотермичности переноса центральных ионов, так и эндотермичности переноса комплексных ионов. Возрастание устойчивости комплексов обусловлено в смесях вода–метанол – уменьшением сольватации ионов натрия, калия и лиганда; в смесях вода–2-пропанол – уменьшением сольватации лиганда; в смесях вода–ацетонитрил – стабилизацией комплексных ионов. В каждом смешанном растворителе вклады энтальпии и энтропии сольватации реагентов в изменение теплового эффекта и энтропии комплексообразования различны. Их величина и знак определяются совокупностью факторов – природой растворителя, катионов, лигандов и спецификой межчастичных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.
2. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Харьков. Изд-во Харьк. гос. ун-та. 1959. 958 с.
3. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
4. Бондарев Н.В. // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 11. С. 14.
5. Кабакова Е.Н., Бондарев Н.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1189.
6. Диди Ю., Бондарев Н.В. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 8. С. 1267.
7. Диди Ю., Цурко Е.Н., Бондарев Н.В. // Там же. 1997. Т. 67. № 6. С. 885.
8. Ельцов С.В., Керн А.П., Жолновач А.М., Бондарев Н.В. // Там же. 1997. Т. 67. № 9. С. 1430.
9. Афанасьев В.Н., Крестов Г.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 620.
10. Комплексообразование в неводных растворах / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. С. 23.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 539.266+537.32

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ
НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДНОГО РАСТВОРА
ХЛОРИДА НАТРИЯ МЕТОДОМ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

© 1999 г. М. В. Федотова, В. Н. Тростин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 25.05.98 г.

В рамках метода интегральных уравнений исследовано влияние давления на структурные особенности водного раствора $\text{NaCl} : 25\text{H}_2\text{O}$. Для получения структурных характеристик использовано атом-атомное интегральное уравнение Орнштейна–Цернике в гиперцепном приближении. Межчастичные взаимодействия описаны модифицированной TIPS-моделью воды и межионными потенциалами Хаггинса–Майера. На основании анализа полученных результатов для рассматриваемой системы выполнен структурный прогноз.

Экспериментальные структурные исследования воды и водно-электролитных систем в экстремальных условиях, в частности, при высоких давлениях немногочисленные [1–6]. Данная ситуация обусловлена определенной аппаратной сложностью и трудоемкостью наиболее информативных методов получения структурных параметров, в том числе дифракционных. Восполнить пробелы в знании структуры различных объектов позволяют подходы, основанные на гамильтоновой модели, в которых структура системы и ее термодинамические свойства рассчитываются, исходя из известных молекулярных взаимодействий. Среди наиболее часто используемых гамильтоновых подходов – методы Монте-Карло (МК), молекулярной динамики (МД), интегральных уравнений (ИУ), результаты которых вполне удовлетворительно коррелируют с экспериментальными данными, полученными при нормальных условиях (см., например, [7–15]). Это дает право использовать гамильтоновы подходы для прогнозирования структурных свойств объектов в труднодоступных эксперименту областях параметров состояния (например, при высоких температурах и давлениях). Настоящая работа посвящена исследованию влияния давления на структуру водного раствора $\text{NaCl} : 25\text{H}_2\text{O}$ на основе данных метода ИУ.

Для теоретических расчетов структурных характеристик использовалось атом-атомное интегральное уравнение Орнштейна–Цернике [16], которое в случае ионно-молекулярных систем представляется системой трех уравнений, описывающих корреляции растворитель–растворитель (WW), растворенное вещество–растворитель

(IW), растворенное вещество–растворенное вещество (II):

$$\begin{aligned}\rho_W \hat{h}_{WW}(k) &= s_W(k) \hat{c}_{WW}(k) + \rho_W \hat{s}_W(k) \hat{c}_{WW}(k) \hat{h}_{WW}(k), \\ \hat{h}_{IW}(k) &= \hat{c}_{IW}(k) \hat{s}(k) + \rho_W \hat{c}_{IW}(k) \hat{h}_{WW}(k), \\ \hat{h}_{II}(k) &= \hat{c}_{II}(k) + \rho_W \hat{c}_{IW}(k) \hat{h}_{WI}(k) + \rho_I \hat{c}_{II}(k) \hat{h}_{II}(k),\end{aligned}\quad (1)$$

где $\hat{h}(k)$ и $\hat{c}(k)$ – матрицы фурье-трансформант полной и прямой атом-атомных корреляционных функций соответственно: $h_{ij}^{XY}(r)$ и $c_{ij}^{XY}(r)$, здесь i и j – силовые центры, принадлежащие частицам X и Y; $\hat{s}(k)$ – матрица фурье-трансформант функции, описывающей внутримолекулярные корреляции; ρ_W – плотность молекул растворителя, ρ_I – плотность ионов.

Используемое для системы уравнений (1) замыкание – типа гиперцепного:

$$\begin{aligned}h_{ij}^{XY}(r) + 1 &\equiv g_{ij}^{XY}(r) = \\ &= \exp\{-BU_{ij}^{XY}(r) + h_{ij}^{XY}(r) - c_{ij}^{XY}(r)\},\end{aligned}\quad (2)$$

где $g_{ij}^{XY}(r)$ – парная корреляционная функция (ПКФ); $U_{ij}^{XY}(r) = \phi_{ij}^{XY}(r) + \Phi_{ij}^{XY}(r)$ – исходный потенциал атом-атомного взаимодействия (как сумма коротко- и дальнodelствующей составляющих); $B = 1/(k_B T)$, k_B – константа Больцмана.

В качестве модели для исследуемой системы была выбрана смесь из молекул воды и ионов с парными потенциалами ион–вода, ион–ион, описанными в работе [17]. Для воды использовалась модифицированная этими же авторами TIPS-модель Йоргенсена, состоящая из трех силовых центров, центрированных в кислороде и протон-

Характеристические значения на ПКФ $g_{ij}(r)$ при НУ и ВД ($r_{\max}$ – положения основных максимумов, нм; $g_{ij}(r_{\max})$ – высоты соответствующих пиков)

ij	$r_{\max}$	$g_{ij}(r_{\max})$	$r_{\max}$	$g_{ij}(r_{\max})$
	НУ		ВД	
O–O	0.292	2.86	0.288	3.38
O–H	0.146	2.18	0.146	1.83
H–H	0.234	0.97	0.234	1.06
Na–O	0.230	5.45	0.230	5.65
Na–H	0.302	1.67	0.296	1.77
Cl–O	0.344	3.30	0.358	4.11
Cl–H	0.200	3.73	0.200	3.22
Na–Cl	0.266	18.47	0.262	10.14
Cl–Cl	0.354	3.94	0.336	0.24
Na–Na	0.446	0.75	–	–

ных ядрах и взаимодействующих с другими молекулами посредством потенциалов Леннард-Джонса и кулоновского. Параметры такой модели приведены в [18].

Решение атом-атомного интегрального уравнения Орнштейна–Цернике для системы с дальнедействующим электростатическим взаимодействием требует процедуры перенормирования исходного дальнедействующего потенциала таким образом, чтобы в уравнение входило только перенормированное дальнедействующее взаимодействие – экранированный потенциал. Схема этой процедуры, а также метод численного решения интегрального уравнения Орнштейна–Цернике с замыканием типа гиперцепного уже приводились нами ранее [19], поэтому в данной работе мы на них останавливаться не будем.

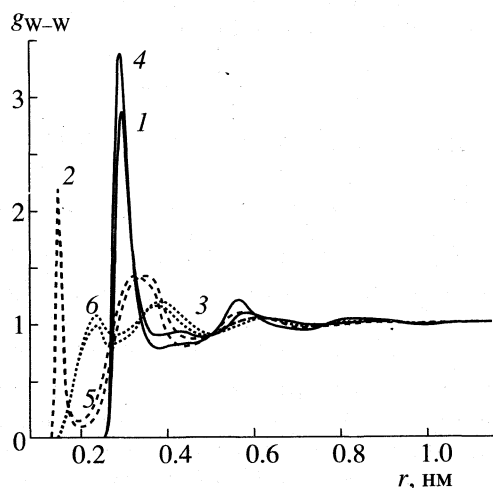


Рис. 1. ПКФ $g_{w-w}(r)$ при $p = 1$ (1–3) и 10^4 бар (4–6); 1, 4 – g_{O-O} , 2, 5 – g_{O-H} , 3, 6 – g_{H-H} .

В рамках метода ИУ были рассчитаны ПКФ $g_{ij}(r)$ для водного раствора NaCl : 25H₂O при $T = 298$ К и $p = 10$ Кбар, которые сравнивались с полученными нами ранее той же системы при нормальных условиях ($T = 298$ К, $p = 1$ бар) [19]. Кроме того, были определены координационные числа ионов по формуле

$$n = 4\pi\rho_0 \int_0^r g_{XO}(r)r^2 dr,$$

где ρ_0 – плотность воды, а индекс “X” обозначает соответствующий ион.

В таблице приведено сравнение характеристических значений на ПКФ $g_{ij}(r)$ при нормальных условиях (НУ) и высоком давлении (ВД).

КОРРЕЛЯЦИИ ВОДА–ВОДА

На рис. 1 представлены ПКФ $g_{w-w}(r)$ при ВД и НУ. С ростом давления основной пик на ПКФ $g_{O-O}(r)$, характеризующий расстояние между молекулами воды в ее структуре, смещается в сторону меньших r и растет по величине. Следует отметить, что сжатие не приводит к уширению данного пика. Рассмотренные функциональные особенности подтверждаются полученными нами ранее результатами для чистой воды с изменением давления [20], но расходятся с результатами МД-моделирования для раствора NaCl : 25H₂O при условиях, аналогичных используемым в настоящей работе [21, 22].

Пик на расстоянии $r = 0.430$ – 0.440 нм, отвечающий за тетраэдричность структуры воды, с увеличением давления продолжает существовать, хотя и становится более размытым. Таким образом, при ВД сохраняется тетраэдрическое упорядочение растворителя в исследуемой системе, однако, доля тетраэдрически упорядоченной структуры уменьшается. Этот факт согласуется с нашими данными для чистой воды с изменением давления [20].

В работе [20] нами также было отмечено, что при сжатии происходит уменьшение межмолекулярных расстояний O–O между молекулами воды в ее структуре. Как видно из таблицы, аналогичная ситуация имеет место и в случае водного раствора хлорида натрия: $r_{O-O}(\text{НУ}) = 0.292$ нм, $r_{O-O}(\text{ВД}) = 0.288$ нм (для сравнения: межмолекулярные расстояния в чистой воде $r_{O-O}(\text{НУ}) = 0.292$ нм, $r_{O-O}(\text{ВД}) = 0.285$ нм [20]).

В случаях ПКФ $g_{O-H}(r)$ и $g_{H-H}(r)$ положение основных максимумов остается неизменным (0.146 и 0.234 нм соответственно), а их высота изменяется в противоположных направлениях: с ростом давления главный пик на $g_{O-H}(r)$ уменьшается, а

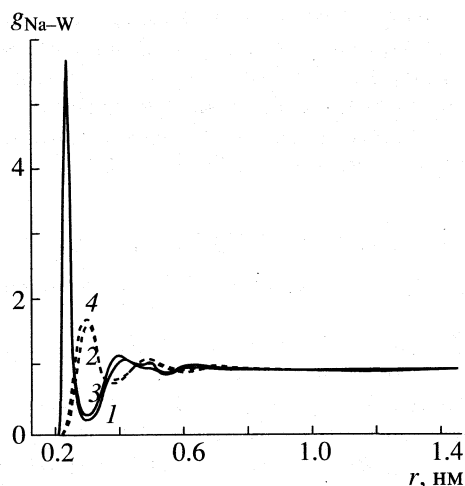


Рис. 2. ПКФ $g_{Na-W}(r)$ при $p = 1$ (1, 2) и 10^4 бар (3, 4); 1, 3 — g_{Na-O} , 2, 4 — g_{Na-H} .

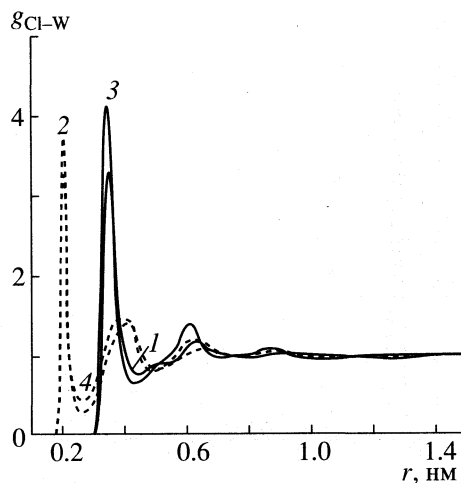


Рис. 3. ПКФ $g_{Cl-W}(r)$ при $p = 1$ (1, 2) и 10^4 бар (3, 4); 1, 3 — g_{Cl-O} , 2, 4 — g_{Cl-H} .

на $g_{H-H}(r)$ — растет, что согласуется с результатами работы [22].

На основании изложенного можно ожидать, что увеличение давления до 10 кбар приведет к уплотнению структуры растворителя.

КОРРЕЛЯЦИИ ИОН-ВОДА

На рис. 2 приведены ПКФ $g_{Na-W}(r)$ при ВД и НУ. С увеличением давления наблюдается незначительный рост основных пиков. Однако для корреляций Na—O положение основного максимума остается неизменным, а для Na—H — смещается сторону меньших r . Увеличение высоты основных пиков на данных ПКФ показывает, что при сжатии степень структурированности вокруг иона Na^+ несколько возрастает.

Положение главных максимумов на ПКФ $g_{Na-W}(r)$ совпадает (случай Na—O) либо близко (случай Na—H) к полученному в [21, 22], однако, характер изменения высоты основных пиков прямо противоположен приводимому в указанных исследованиях.

На рис. 3 представлены ПКФ $g_{Cl-W}(r)$ при ВД и НУ. Рост давления приводит к увеличению высоты основного пика на $g_{Cl-O}(r)$ с одновременным смещением пика в сторону больших r . Характер изменения высоты основного пика на данной ПКФ также, как и для ПКФ $g_{Na-W}(r)$, прямо противоположен тому полученному в [21, 22]. В случае корреляций Cl—H основной пик на соответствующей ПКФ уменьшается, а его положение остается неизменным.

Анализируя полученные для корреляций ион-вода результаты, можно ожидать, что с увеличением давления степень структурированности вокруг

ионов Na^+ и Cl^- будет возрастать. Это подтверждается и ростом координационных чисел ионов Na^+ и Cl^- при сжатии (КЧ 3.64 и ≈ 11 при $p = 1$ бар, 4.67 и ≈ 14 при $p = 10$ кбар). Значительное увеличение КЧ аниона показывает, что гидратная сфера иона Cl^- менее устойчива по сравнению с гидратной сферой иона Na^+ , и следовательно, с ростом давления молекулы воды более легко проникают в гидратную сферу аниона (см. [22]).

Хотя, как показано нами в [19], рассчитываемых в рамках метода интегральных уравнений КЧ анионов значительно выше, а КЧ катионов ниже получаемых на основе экспериментальных данных или методами компьютерного моделирования, динамика изменений в координационных числах ионов согласуется с приведенной в [22].

КОРРЕЛЯЦИИ ИОН-ИОН

На рис. 4 представлены ПКФ $g_{Na-Cl}(r)$ при ВД и НУ. При сжатии происходит незначительное смещение главного максимума в сторону меньших r с одновременным резким снижением высоты основного пика, а также “размытие” второго пика в области 0.400–0.600 нм. Таким образом, и при высоком давлении в растворе $NaCl : 25H_2O$ присутствуют контактные ионные пары Na^+-Cl^- , хотя доля их в растворе уменьшается.

На рис. 5 приведены ПКФ $g_{Na-Na}(r)$ и $g_{Cl-Cl}(r)$. Видно, что в случае катион-катионных корреляций при ВД на кривой уже нет хорошо разрешенных пиков, она имеет “сглаженный” вид. Существенные изменения заметны и для ПКФ $g_{Cl-Cl}(r)$. Основной пик этой функции с ростом давления резко уменьшается, смещаясь в сторону меньших r . В области $r > 0.500$ нм практически пропадает пик при

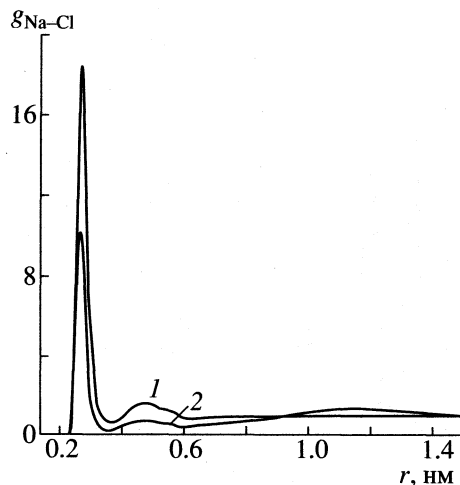


Рис. 4. ПКФ $g_{\text{Na-Cl}}(r)$ при $p = 1$ (1) и 10^4 бар (2).

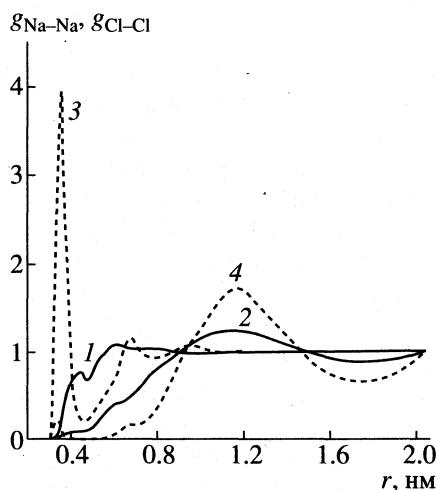


Рис. 5. ПКФ: 1 и 2 – $g_{\text{Na-Na}}(r)$, 3 и 4 – $g_{\text{Cl-Cl}}(r)$ при (1, 3) и 10^4 бар (2, 4).

$r = 0.660$ нм, становясь “предпику” у возникающего очень широкого пика при $r = 1.35$ нм.

Следует отметить, что в работе [23] на основе результатов, полученных методами МД и МК для водного раствора NaCl, сделан вывод о возникающих в теории ИУ проблемах, связанных с переоценкой возможности ионного спаривания. Это обусловлено, как пишут авторы, самой схемой метода, которая, в частности, не позволяет корректно описывать водородное связывание, с чем мы абсолютно согласны. Поэтому приводимые здесь результаты для случаев анион–анион и катион–катион имеют лишь иллюстративный характер, отражающий способность метода получать полный набор корреляционных функций системы.

Таким образом, на основании анализа полученных методом ИУ результатов для водного раствора NaCl : $25\text{H}_2\text{O}$ можно ожидать, что рост давления будет приводить к уплотнению структуры растворителя и увеличению степени структурированности вокруг ионов Na^+ и Cl^- .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neilson G.W. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 68. № 2–3. P. 247.
2. Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н. // Докл. СССР. 1981. Т. 260. № 4. С. 911.
3. Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н. // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 6. С. 73.
4. Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н. // Там же. 1983. Т. 24. № 3. С. 66.
5. Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н. // Там же. 1983. Т. 24. № 5. С. 74.
6. Gorbaty Yu.E., Demianets Yu.N. // Mol. Phys. 1985. V. 55. № 3. P. 571.
7. Heinzinger K. // Pure & Appl. Chem. 1985. V. 57. № 8. P. 1031.
8. Bounds D.G. // Mol. Phys. 1985. V. 54. P. 1335.
9. Mezei M., Beveridge D.L. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 12. P. 6902.
10. Clementi E., Barsotti R. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 59. № 1. P. 21.
11. Limtrakul J.P., Rode B.M. // Monatsh. Chem. 1986. V. 116. № 2. P. 1377.
12. Федотова М.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Ин-т химии неводных растворов РАН, 1994. 228 с.
13. Федотова М.В., Тростин В.Н. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 10. С. 1739.
14. Федотова М.В., Никологорская Е.Л., Кузнецов В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 2. С. 326.
15. Федотова М.В., Тростин В.Н. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 1040.
16. Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
17. Pettitt B.M., Rossky P.J. // Ibid. 1986. V. 84. № 10. P. 5836.
18. Pettitt B.M., Rossky P.J. // Ibid. 1982. V. 77. № 3. P. 1451.
19. Калужный Ю.В., Федотова М.В., Головкин М.Ф., Тростин В.Н. // Препринт Ин-та физики конденсир. систем АН Украины. Львов: № 93–27Р, 1994. 25 с.
20. Калужный Ю.В., Федотова М.В., Головкин М.Ф., Тростин В.Н. // Препринт Ин-та теор. физики АН УССР. Киев: № 91–19Р, 1991. 29 с.
21. Jancso G., Heinzinger K., Radnai T. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 110. № 2. P. 196.
22. Jancso G., Heinzinger K., Bopp P. // Z. Naturforsch. 1985. B. 40a. S. 1235.
23. Hummer G., Soumpasis D.M., Neumann M. // Mol. Phys. 1993. V. 81. № 5. P. 1155.

УДК 541.123.52.153

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОТОНА
С АКТИВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

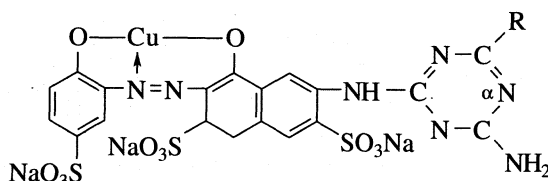
© 1999 г. Л. М. Раменская, Е. П. Гришина, А. Н. Алексеева

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 02.06.98 г.

Методом потенциометрического титрования определены константы протонирования активного фиолетового 4К (АФ) в водном растворе. Установлено, что в кислых растворах при $\text{pH} > 1$ краситель присоединяет не менее двух протонов, при $\text{pH} > 3.2$ реакции кислотно-основного взаимодействия осложнены гидролизом красителя. Предложена схема взаимодействия иона водорода с АФ.

Известно, что состояние заместителей в молекуле активного красителя определяет его возможность взаимодействовать с реакционными центрами волокон при крашении текстильных материалов [1–3]. Монохлортриазиновый азокраситель активный фиолетовый 4К (C.I. Reactiv Violet 2) содержит группы атомов, способные в зависимости от pH раствора, как к присоединению, так и к отщеплению протона [4]:



R = Cl (OH)

или Xp-NH-Tr-NH_2 , где Xp – хромофорная часть молекулы, Tr – триазиновое кольцо. Натрийсульфонатные группы АФ в растворе диссоциированы. Заряд по сульфогруппам при обозначении красителя для простоты опущен.

В растворах АФ протекает реакция гидролиза по атому хлора [5]. При этом краситель из активной ($\text{R} = \text{Cl}$) формы (КН) переходит в гидролизованную ($\text{R} = \text{OH}$) форму (КН_2), гидроксил-ион которой диссоциирует в щелочной среде. Процесс гидролиза дезактивирует краситель и осложняет изучение его кислотно-основных свойств.

Сведения о константах ионизации монохлортриазиновых красителей немногочисленны [6–8] и относятся к диссоциации протонодонорных групп в щелочном растворе. Данные о константах ионизации АФ в кислой среде в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – изучение реакций протонирования активного фиолетового 4К в водном растворе методом pH -метрического титрования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали очищенный [8] активный фиолетовый 4К (КН), раствор которого концентрации 2.471×10^{-3} моль/л готовили по точной навеске. Концентрации растворов HCl (4.013×10^{-2} моль/л) и NaOH (5.154×10^{-2} моль/л) определяли титриметрически.

Потенциометрическое титрование проводили двумя способами: по первому – к 20.0 мл раствора красителя прибавляли кислоту до значения pH 1.32, по второму – к подкисленному до pH 2.29 раствору красителя добавляли щелочь, измеряя pH полученного раствора и объем титранта. Для измерений использовали pH -метр милливольтметр pH -150 со стеклянным индикаторным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Погрешность измерения pH не превышала ± 0.05 . Работу системы контролировали по стандартным буферным растворам. Температура в ходе эксперимента 293 ± 0.5 К, ионная сила раствора не превышала 0.012. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-46.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходя из литературных данных и строения данного красителя в кислой среде можно предположить протонирование следующих групп: мостиковой имино- ($-\text{NH}-$), концевой amino- ($-\text{NH}_2$) групп [4], а также α -атома азота гетероцикла [5]:

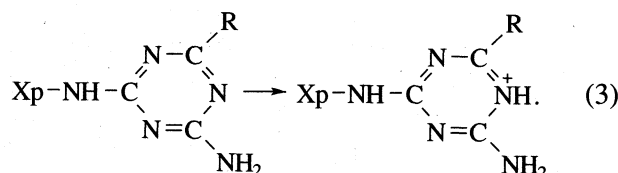


Таблица 1. Влияние кислотности среды (a , моль HCl (NaOH)/моль АФ) на поглощение активного фиолетового 4К в видимой области спектра ($\lambda_{\max} = 552$ нм)

pH	a	$\epsilon_{\max}$
3.84	7.28	18470
4.15	3.64	18360
4.55	1.82	18610
5.85	0.36	18110
6.09	0.00	18450
7.00	(0.85)	18290
8.00	(2.54)	18620*

* $\lambda_{\max} = 555$ нм.

Следует учесть, что реакция (3) инициирует нежелательный гидролиз по хлориду. Протонирование остальных атомов азота триазинового кольца в изучаемой среде маловероятно, так как делокализация положительного заряда по π -системе гетероцикла при протонировании первого атома азота снижает основность оставшихся.

В кислых растворах сульфосодержащих азокрасителей возможно протонирование азо- и сульфогрупп [9]. Присоединение протона к азогруппе вызывает перераспределение электронной плотности в сопряженной системе двойных связей хромофорной части молекулы. В видимой области спектра при этом следует ожидать сдвиг максимума оптической плотности. Положение полосы поглощения АФ в исследуемой области pH, как видно из табл. 1, не зависит от концентрации ионов водорода. Гипо- и гиперхромные эффекты отражают процессы ионизации замести-

телей на периферии хромофора ((1)–(3)). Что касается сульфогрупп, обладающих выраженными кислотными свойствами, то их протонирование протекает в сильно кислой среде при $\text{pH} \approx 0$ [10].

Таким образом, в исследуемых растворах АФ наиболее вероятны равновесия (1), (2) и (3).

Обработка экспериментальных данных (табл. 2) проводилась по универсальной программе PHMETR [11], основанной на статистическом принципе максимального правдоподобия. Искомые значения констант pK_i соответствуют минимуму функции F , отражающей отклонение экспериментально наблюдаемых величин от рассчитанных по уравнению вида

$$F = \sum_{i=1}^n (p[\text{H}^+]_{i\text{эксп}} - p[\text{H}^+]_{i\text{расч}})^2, \quad (4)$$

где $[\text{H}^+]_{i\text{эксп}}$ – экспериментально измеренные равновесные концентрации ионов H^+ ; $[\text{H}^+]_{i\text{расч}}$ – рассчитанные с учетом протекания в системе возможных реакций кислотно-основного взаимодействия, включая реакцию автопротолиза растворителя, n – число измерений. Весовые множители не учитывались, так как все измерения считались равнозначными.

Для поиска наиболее вероятной стехиометрической схемы равновесий обработку результатов титрования проводили для нескольких предполагаемых моделей равновесий (табл. 3).

Взаимодействие протона с АФ в области pH 3.0–2.3, когда на моль красителя добавлено 0.8–4.4 (a) моля кислоты или соответствующее количество щелочи, адекватно описывается набором из трех процессов. Величина $F_{\min} = 0.0020$ несколь-

Таблица 2. Экспериментальные данные, использованные для расчета pK_i

pH	$c_{\text{АФ}} \times 10^3, \text{M}$	$c_{\text{H}^+} \times 10^3, \text{M}$	a	pH	$c_{\text{АФ}} \times 10^3, \text{M}$	$c_{\text{H}^+} \times 10^3, \text{M}$	a
3.04	2.349	2.020	0.86	2.51	2.168	4.959	2.29
2.93	2.326	2.396	1.03	2.48	2.153	5.204	2.42
2.86	2.312	2.625	1.14	2.46	0.136	5.475	2.56
2.82	2.299	2.834	1.23	2.44	2.123	5.684	2.68
2.78	2.286	3.041	1.33	2.42	2.109	5.919	2.81
2.74	2.273	3.246	1.43	2.40	2.094	6.165	2.94
2.71	2.262	3.431	1.52	2.37	2.076	6.450	3.11
2.68	2.247	3.648	1.62	2.35	2.059	6.730	3.27
2.65	2.237	3.830	1.71	2.32	2.033	7.142	3.51
2.62	2.226	4.009	1.80	2.30	2.018	7.398	2.67
2.59	2.214	4.203	1.90	2.28	2.001	7.662	3.83
2.57	2.203	4.395	2.00	2.27	1.985	7.923	3.99
2.55	2.191	4.585	2.09	2.26	1.979	8.026	4.06
2.54	2.183	4.711	2.16	2.25	1.963	8.281	4.42

Таблица 3. Значения pK_i и $F_{\min}$ в различных стехиометрических схемах равновесий АФ 4К (КН) в водном растворе (N_i – число искомых констант)

Схема	N_i	pK_1	pK_2	pK_3	$F_{\min}$
$\text{KN}_2^+ \rightarrow \text{KN}$	1	–	–	3.05 ± 0.05	0.0357
$\text{KN}_3^{2+} \rightarrow \text{KN}_2^+ \rightarrow \text{KN}$	2		2.70 ± 0.03	2.14 ± 0.02	0.0029
$\text{KN}_4^{3+} \rightarrow \text{KN}_3^{2+} \rightarrow \text{KN}_2^+ \rightarrow \text{KN}$	3	1.66 ± 0.36	1.97 ± 0.13	2.75 ± 0.06	0.0020
$\text{KN}_5^{4+} \rightarrow \text{KN}_4^{3+} \rightarrow \text{KN}_3^{2+} \rightarrow \text{KN}_2^+ \rightarrow \text{KN}$	4	2.22	1.62	2.83	–

Примечание. Минимум по параметру pK ($\text{KN}_5 \rightarrow \text{KN}_4$) не найден.

ко меньше, чем для поиска двух констант (0.0029). При введении в схему четвертого уравнения минимум по данному параметру не определяется.

Расчеты в области рН до 5.1 приводят к увеличению $F_{\min}$ на два порядка, при этом константы второго и третьего процесса не определяются. В этом случае заданная схема уравнений не адекватна модели эксперимента, так как не включает возможного процесса гидролиза, катализируемого реакцией (3). Видимо, поэтому измеренные значения рН при титровании красителя кислотой и щелочью выше рН 3.2, как показал эксперимент, не совпадают.

Поскольку величина F характеризует качество описания экспериментальных данных в рамках выбранной стехиометрической схемы, можно сделать вывод, что в исследованной области рН краситель АФ способен присоединять не менее двух протонов. Ступенчатые константы диссоциации для трех протонированных форм АФ имеют следующие значения: $pK_1 = 1.66 \pm 0.36$, $pK_2 = 1.97 \pm 0.13$, $pK_3 = 2.75 \pm 0.06$. Высокая погрешность величин pK_1 и pK_2 связана с особенностями работы стеклянного электрода в сильно кислой среде. С учетом литературных данных о протонировании аналогов [10] можно предложить следующую схему диссоциации АФ:

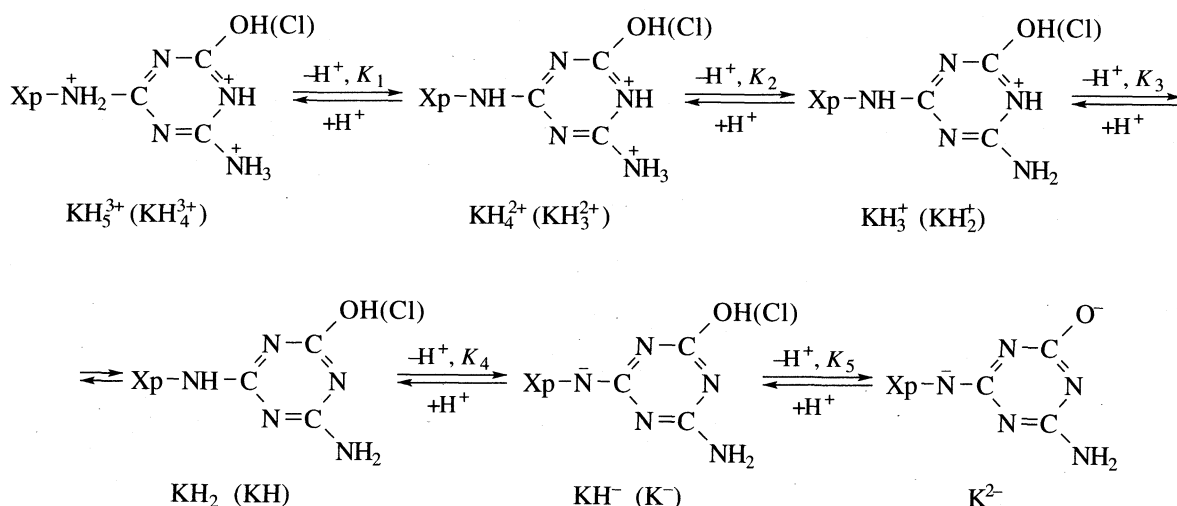
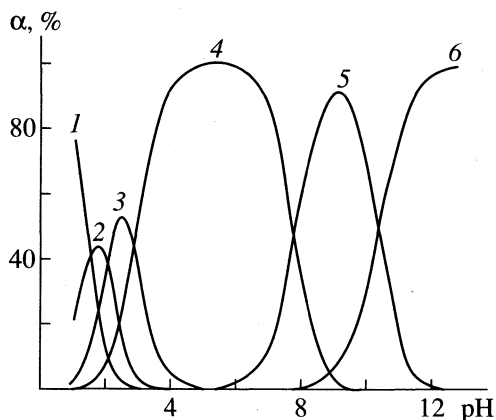


Диаграмма долевого распределения ионных форм гидролизованного АФ (KN_2) в зависимости от рН водного раствора представлена на рисунке. Константы диссоциации имино- и гидроксогрупп в щелочной среде взяты из работ [6, 7] и пересчитаны на 293К [8] по уравнению изобары [12]. При рН < 1, возможно, протонируются и другие атом-

ные группировки, и диаграмма приобретет более сложный вид.

Кислотно-основное взаимодействие в растворах АФ в активной форме (КН) протекает на фоне неравновесной реакции гидролиза. Как видно из рисунка, при рН 5–5.5 доля третьей формы красителя (протонированного по атому азота в



Долевое распределение ионных форм активного фиолетового 4К (KN_2) в зависимости от pH водного раствора: 1 – KN_5^{3+} ; 2 – KN_4^{2+} ; 3 – KN_3^+ , 4 – KN_2 , 5 – KN^- , 6 – K^{2-} .

гетероцикле) составляет величину до 1%, что вызывает, как отмечалось ранее, гидролиз АФ по хлору. В результате концентрации частиц 4, 5, 6 и диаграмма равновесия КН изменяются во времени. В растворах с $\text{pH} < 3.2$ реакция гидролиза, как показал эксперимент, подавлена избытком ионов водорода, и диаграммы равновесия активного и гидролизованного АФ совпадают.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ackermann U., Dussy P. // *Helv. Chim. Acta*. 1962. B. 45. № 5. P. 1683.
2. Aspland J., Johnson A. // *J. Dyers and Colour*. 1965. V. 81. № 11. P. 477.
3. Horrobin S. // *J. Chem. Soc.* 1963. № 8. P. 425.
4. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 588 с.
5. Кричевский Г.Е. Активные красители. М.: Легкая индустрия, 1968. 340 с.
6. Fisichella S., Alberghina G., Amato M.E., Occhipinti S. // *Tintoria*. 1981. № 3. P. 65.
7. Прусов А.Н., Радугин М.В., Захаров А.Г., Улитин М.В. // *Журн. неорган. химии*. 1969. Т. 62. № 7. С. 1806.
8. Радугин М.В. Химия и термодинамика крашения текстильных материалов в водных и водно-диметилсульфоксидных растворах активного фиолетового 4К: Дис. ... кан. хим. наук. Иваново: ИХНР АН СССР, 1988. 165 с.
9. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987. 344 с.
10. Свойства органических соединений. Справочник. / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 518 с.
11. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
12. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 326 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 538.971+536.444

ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ БИНАРНОЙ ЖИДКОЙ СИСТЕМЫ ПЕРФТОРДЕКАЛИН–ГЕПТАН

© 1999 г. С. Г. Ильина, Е. Н. Ревина, Р. Н. Таешникова

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

Поступила в редакцию 04.06.98 г.

Измерена температурная зависимость показателя преломления в сосуществующих фазах бинарной системы перфтордекалин–гептан двумя различными методами, позволяющими получать объемные и поверхностные значения показателя преломления. Полученные кривые сосуществования сравнены с расчетной. Установлено, что “объемная” кривая сдвинута в сторону меньших значений показателя преломления.

Прямой экспериментальный метод изучения структуры поверхности раздела в жидких системах является эллипсометрия. Однако без дополнительных сведений интерпретация результатов эллипсометрических измерений сводится к расчету эффективных параметров в принятой модели поверхностного слоя. Дополнительные данные должны приблизить модель к реальности. Они могут быть получены измерением показателя преломления на поверхности и в объеме. В настоящей работе предпринята попытка раздельного измерения объемного и поверхностного показателей преломления в обеих фазах бинарной жидкости системы перфтордекалин (ПФД)–гептан в интервале температур 20–40°C. Критическая температура данной системы $t_c = 38.72^\circ\text{C}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения объемного показателя преломления использовали цилиндрическую трапециевидную кювету из молибденового стекла. Одно окно кюветы впаяно перпендикулярно оси цилиндра, другое – под углом $\sim 60^\circ$. Луч He–Ne-лазера ($\lambda = 632.8$ нм) падает нормально на первое окно, проходит через образец и отклоняется на угол ϕ при преломлении у второго окна. Падающий и преломленный лучи лежат в горизонтальной плоскости. Показатель преломления образца вычисляли по формуле

$$n = \cos(\alpha - \phi) / \cos \alpha,$$

где α – отклоняющий угол кюветы. Измерение углов производили на гониометре ГС-5 с погрешностью не более $5''$, что позволяет определить показатель преломления с точностью 10^{-4} . Для калибровки данного устройства измерили показатель преломления и температурный коэффициент dn/dT у чистых веществ. Результаты согласуются с данными измерений на рефрактометре Пульриха.

Исследуемую смесь ПФД–гептан критической концентрации [1] ($x_c = 0.7332$, где x_c – массовые доли ПФД в смеси) наливали в кювету, так что объем смеси составлял $\sim 2/3$ от объема кюветы, и кювета запаивалась. Кювету помещали в массивный латунный термостатирующий блок, по которому циркулирует вода из термостата. Колебания температуры не превышали 0.05 К. Блок устанавливали на столике гониометра. Образец нагревали выше критической температуры, перемешивали встряхиванием и опускали температуру, термостатируя достаточное время в каждой точке измерения. При фиксированной температуре измеряли поочередно показатель преломления в верхней и нижней фазах системы. Результаты приведены в таблице и рис. 1 (верхняя кривая). Экспериментальная кривая может быть представлена уравнением

$$n = n_c \pm B\tau^\beta,$$

где $\tau = (T - T_c)/T_c$, $B = 0.133 \pm 0.004$, $\beta = 0.330 \pm 0.001$, $n_c = 1.3272$.

Температурная зависимость показателя преломления сосуществующих фаз (верхней – $n^{(в)}$ и нижней – $n^{(н)}$) бинарной системы перфтордекалин–гептан ($t_c = 38.72^\circ\text{C}$)

$t, ^\circ\text{C}$	$n^{(н)}$	$n^{(в)}$	$t, ^\circ\text{C}$	$n^{(н)}$	$n^{(в)}$
38.16	1.3190	1.3355	32.83	1.3130	1.3481
38.11	1.3200	1.3357	30.00	1.3135	1.3525
37.97	1.3188	1.3377	29.23	1.3140	1.3535
37.82	1.3191	1.3370	27.41	1.3135	1.3542
37.63	1.3183	1.3395	26.54	1.3136	1.3579
37.44	1.3176	1.3397	23.47	1.3131	1.3603
37.01	1.3160	1.3414	22.18	1.3131	1.3620
35.66	1.3152	1.3441	19.30	1.3145	1.3648
34.18	1.3130	1.3466			

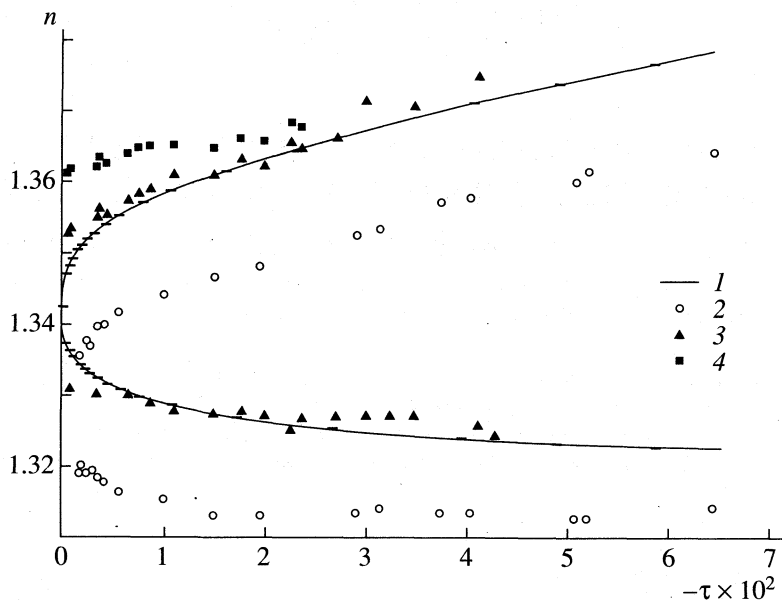


Рис. 1. Показатель преломления сосуществующих фаз бинарной системы $\tau = (T - T_c)/T_c$; 1 – расчет, 2 – объемные значения, 3, 4 – измерения методом предельного угла.

Показатель преломления данной системы был измерен также другим способом, по методу предельного угла. К перпендикулярному оси цилиндра окну описанной ранее кюветы с помощью иммерсии прикрепляли калиброванный по показателю преломления полированный стеклянный кубик, так что середина прилегающей к окну вертикальной грани кубика приходилась на границу раздела фаз. Луч света проходил сверху вниз вдоль плоского окна кюветы. Из каждой фазы луч преломлялся в кубик под предельным углом и выходил из него через нижнюю горизонтальную грань под углами φ_1 и φ_2 , соответствующими нижней и верхней фазе. Кювету вместе с кубиком заключали в термостатирующий блок, который монтировали на месте кюветно-призмной части в рефрактометре Пульриха, так что угломерная и автоколлимационная части прибора работали в обычном режиме. В качестве нулевого отклонения использовали нормаль к внешней вертикальной стороне кубика. Показатель преломления образца вычисляли по формуле

$$n = N \sin \left(\arccos \frac{\cos \varphi}{N} \right),$$

где N – показатель преломления кубика, φ – наблюдаемый угол преломления, т.е. угол между входящим лучом и нормалью к вертикальной стороне кубика.

Погрешность измерения показателя преломления таким способом не более 10^{-4} , но ошибка увеличивается при ухудшении видимости. По аналогии с предыдущим устройство прокалибровали

по измерению показателя преломления и температурных коэффициентов чистых жидкостей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения показателя преломления чистых веществ, измеренные описанными методами практически совпадают. Оказалось, что для бинарных систем это не так. На рис. 1 представлены кривые сосуществования системы ПФД–гептан, полученные различными методами. Видно, что кривая 2 сильно сдвинута в сторону меньших показателей преломления, тогда как кривая 3 немного сдвинута в сторону больших значений n относительно расчетной кривой. Второе отличие состоит в том, что вблизи критической температуры около правой ветви кривой 3, соответствующей обогащенной гептаном верхней фазе, появляются дополнительные точки. Преломленный луч в методе предельного угла наблюдается в виде линии в поле зрения окуляра при определенном угле лимба. В данном случае наблюдаются две линии. По-видимому, дополнительные линии появляются вследствие наличия смачивающего слоя, обогащенного гептаном, что следует из величины показателя преломления, соответствующего этим линиям.

Таким образом, можно заключить, что методом призмы измеряется объемный показатель преломления сосуществующих фаз, тогда как метод предельного угла фиксирует локальные значения показателя преломления вблизи стенки (окна кюветы), измененные по сравнению с объемными значениями вкладом адсорбционных и смачивающих слоев. Напомним, что чистые вещества дают

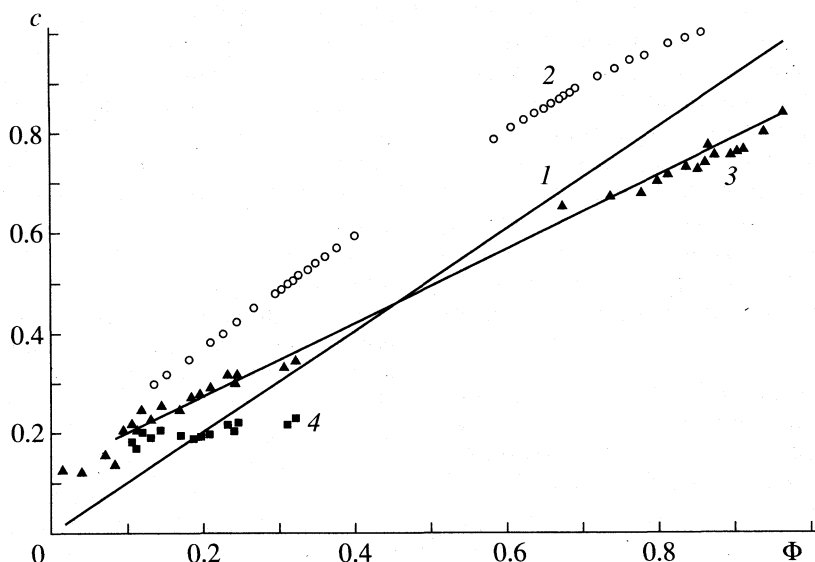


Рис. 2. Зависимость эффективных концентраций объемных и пристеночных фаз от концентрации фаз на бинодали; обозначения см. рис. 1.

одинаковые значения показателя преломления при обоих методах измерения. В бинарной системе один из компонентов обнаруживает преимущественное сродство с веществом стенки, и его концентрация около стенок в обеих фазах увеличивается.

Из полученных экспериментальных данных вычислим концентрации $c_1^{(i)}$ и $c_2^{(i)}$ компонентов 1 и 2 в фазах системы $i = 1, 2$ по схеме, приведенной в работе [2]:

$$\frac{n^{(i)2} - 1}{n^{(i)2} + 2} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} c_1^{(i)} + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} c_2^{(i)}, \quad (1)$$

$$c_1^{(i)} + c_2^{(i)} = 1, \quad (2)$$

$$c^{(i)} = (K^i - K_2)/(K_1 - K_2), \quad (3)$$

где $K = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$, $c^{(i)} \equiv c_1^{(i)}$.

Формула (1) представляет собой правило смешения для показателя преломления двухкомпонентного раствора, полученное из соотношений Лорентц–Лоренца, если концентрации выражаются в объемных долях. Формула (2) – есть условие аддитивности объемов, т.е. предположение об отсутствии избыточного объема при растворении. По формуле (3), вытекающей из (1) и (2), вычисляются значения концентраций первого компонента в каждой фазе из измерений показателей преломления фаз. Полученные таким образом концентрации фаз бинарной системы аналогичны концентрациям, выраженным в объемных долях в предположении отсутствия избыточного объема. Будем называть их эффективными концентрациями. Значения эффективных концентраций были

вычислены для кривых сосуществования системы ПФД–гептан, измеренных двумя различными методами. Полученные данные соотнесены с величинами концентраций фаз на бинодали для изучаемой системы, приведенными в работе [1]. Там показано, что бинодаль, т.е. измеренная на множестве образцов различной концентрации зависимость температуры расслаивания от концентрации, может быть представлена в виде

$$\Phi^{(i)} = \Phi_c^{(i)} \pm 0.9198\tau^{0.323} - 0.0396\tau, \quad (4)$$

где $\Phi^{(i)}$ – концентрация в объемных долях фазы i , $\Phi_c^{(i)}$ – критическая концентрация, $\Phi_c^{(i)} = 0.4945$.

Для сравнения значений эффективных концентраций, вычисленных из экспериментальных данных по показателю преломления, с концентрациями фаз на бинодали построены графики на рис. 2. По оси абсцисс отложены значения концентраций фаз на бинодали в объемных долях (4), по оси ординат соответствующие им по температурным значениям эффективные концентрации, вычисленные из данных показателя преломления фаз по формулам (1)–(3). В результате для данных на кривой сосуществования 2 на рис. 1 получается близкая к прямолинейной зависимость – линия 2 на рис. 2. Как видно, линия 2 параллельна диагонали квадрата $\Phi^{(i)} = c^{(i)}$, в середине ее располагается критическая точка, по обе стороны от нее – точки, соответствующие верхней и нижней фазам.

При ближайшем рассмотрении прямолинейный оказывается прилежащий к критической точке отрезок линии 2, края линии, соответствующие большим значениям τ , заметно отклоняют-

ся от прямой. Такое поведение $c^{(i)}(\Phi^{(i)})$ понятно, так как показатель преломления и концентрации фаз вблизи критической точки повторяют температурную зависимость параметра порядка степенного типа с критическим показателем β . Отклонение линии 2 в целом от диагонали составляет ~ 0.2 , что значительно превышает возможные поправки на избыточный объем, которые по оценкам [3] не превышают нескольких процентов. Следовательно, имеются другие причины отклонения кривой сосуществования 2 от расчетной влево.

Если перенести кривую 3 (рис. 1) на график $c^{(i)}(\Phi^{(i)})$, получаем два семейства точек (рис. 2). Точки, соответствующие собственно кривой сосуществования 3, можно соединить прямой, пересекающей диагональ в районе критической концентрации ($\Phi \sim 0.5$). Разброс точек около линии 3 значительно больше, чем у линии 2, что может быть отнесено за счет плохой видимости в эксперименте. Второе семейство точек составлено из "дополнительных" точек вблизи правой ветви кривой 4 на рис. 1. На рис. 2 видно, что эти точки образуют линию постоянной концентрации (при $c \approx 0.2$).

Полученные зависимости, кривая сосуществования 2 на рис. 1 и линия 2 на рис. 2, указывают на то, что реальные концентрации компонентов в объемных фазах, вычисленные из показателя преломления, отличаются от исходных концентраций компонентов (бинодали). Параллельный сдвиг линии 2 вверх относительно диагонали мы рассматриваем как равномерное обеднение обеих фаз гептаном. Измерения методом предельного угла позволяют установить, что вблизи границ со стенкой кюветы показатель преломления фаз

имеет значения, отличные от соответствующих объемных значений. Составленная из пристеночных значений показателя преломления кривая сосуществования (кривая 3 на рис. 1) расположена близко к расчетной, откуда следует, что состав пристеночных областей ближе к расчетному, чем объемный. Рассматривая поведение эффективных концентраций в объеме и около стенки (рис. 2), можно заметить в объеме равномерное обеднение фаз гептаном, а в пристеночной области – перераспределение концентраций в фазах по сравнению с концентрациями на бинодали: в пристеночной области верхней фазы концентрация ПФД превосходит бинодальное значение (нижняя ветвь на рис. 2), а в пристеночной области нижней фазы – концентрация ПФД снижена. Обнаружено существование смачивающего слоя в интервале температур вблизи критической точки. Нами установлено, что концентрация смачивающего слоя остается примерно постоянной ($c = 0.2$) при всех температурах. Причиной обеднения объемных фаз бинарной системы гептаном может быть оттягивание его в поверхностные области, которые равновесно сосуществуют с объемными фазами. Судя по значительному сдвигу кривой 2 на рис. 1, а также самому факту обнаружения пристеночных слоев методом предельного угла, слои имеют макроскопические размеры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернова Н.И., Самохин С.П. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 5. С. 1390.
2. Houessou C., Guenoun P., Gastaud R. et al. // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. № 3. P. 1818.
3. Warren C., Webb W.W. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 9. P. 3694.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.123.22

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА СОСТОЯНИЕ АКРИХИНА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

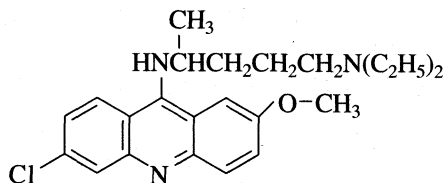
© 1999 г. Л. А. Григорян

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 09.06.98 г.

Установлено, что основным краситель акридинового ряда – акрихин (2-метокси-6-хлор-9-(1-метил-4-диэтиламинобутиламино)-акридина дихлорида гидрат) в водных растворах в зависимости от кислотности среды существует в виде нейтральной и трех протонированных форм, в сильнощелочной среде подвергается ионизации, образуя еще одну – анионную форму. Спектрофотометрическими методами установлены области существования различных форм акрихина. Определены значения констант ионизации и всех ступеней протонизации $pK_{\text{ион}} = -13.82 \pm 0.05$, $pK_1^T = 11.0 \pm 0.3$, $pK_2^T = 1.7 \pm 0.3$, $pK_3^T = -2.85 \pm 0.05$.

Основной краситель – акрихин (АКХ) является аминопроизводным акридина: 2-метокси-6-хлор-9-(1-метил-4-диэтиламинобутиламино)-акридина дихлорида гидрат:



В качестве лекарственного препарата АКХ применялся как противоглистное средство и для лечения некоторых инфекционных заболеваний. Водные растворы, даже сильно разбавленные, окрашены и имеют яркую сине-зеленую флуоресценцию. Аналогично с другими основными красителями в кислых растворах АКХ образует не растворимые в воде внешнесферные комплексные соединения [1] с ацидокомплексами ряда элементов (Au, Sb, Ga, Tl, Hg, Pt, Pd, Re) [2]. Полученные осадки растворяются в ацетоне и других органических растворителях. Растворы тоже имеют яркую сине-зеленую флуоресценцию.

АКХ применяется для экстракционно-флуориметрического определения ртути, сурьмы и др. элементов [2–6]. АКХ является высокочувствительным флуоресцентным реагентом, экстракты соединений которого с анионными комплексами отличаются низким фоновым излучением и химической устойчивостью. Аналогично акридиновому оранжевому, акридиновому желтому, риванолу [7–9] и др. основным красителям, в зависимости от кислотности среды АКХ может находиться в протонированных состояниях. Данные о протолитическом равновесии АКХ в водных растворах в литературе нами не были найдены. Настоящее

сообщение посвящено изучению состояния АКХ в водных растворах в зависимости от кислотности среды и определению констант различных ступеней протонизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для очистки коммерческого препарата АКХ осаждали из водного раствора в виде основания. Осадок растворяли в хлороформе и пропускали через колонку с оксидом алюминия. Элюент фильтровали для разделения от частичек оксида алюминия. Хлороформ удаляли выпариванием в вакууме. Полученный осадок дважды перекристаллизовали из смеси этанола с водой. Осадок промывали на фильтре небольшими порциями холодной воды и высушивали на воздухе. Рабочие растворы готовили растворением полученного препарата в подкисленной (HCl) дистиллированной воде.

Спектры поглощения исследуемых растворов регистрировали на спектрометре Перкин–Элмер Colomel-575, спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Перкин–Элмер MPF-43A. Значения pH измеряли стеклянным электродом на потенциометре pH-340 при 20°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование и экстрагируемость соединений АКХ с анионными комплексами зависит от формы его существования в водном растворе. Спектры поглощения водных растворов АКХ с разными кислотностями существенно отличаются друг от друга (рис. 1), что свидетельствует о зависимости его состояния от степени кислотности среды. Исследования состояния АКХ в водных раство-

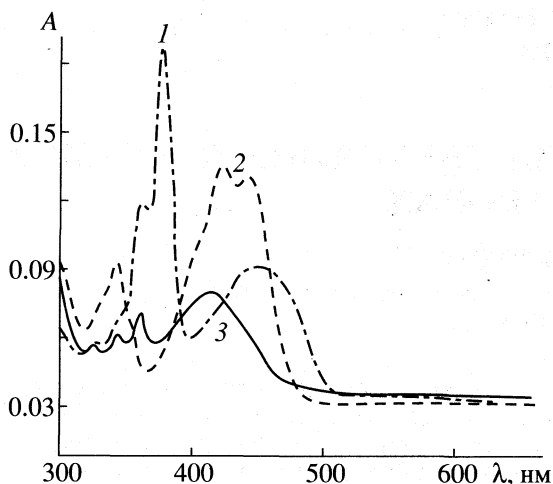
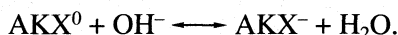


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов АКХ; $c_{\text{АКХ}} = 5 \times 10^{-5}$ М, $V = 1$ мл; 1 – 15 М H_2SO_4 , 2 – 5 М H_2SO_4 , 3 – pH 9.5.

рах в зависимости от кислотности проводились в интервале от 11 М NaOH до 17 М H_2SO_4 , где было установлено существование АКХ в виде пяти различных форм: однозаряженного аниона (AKX^-), непротонированного основания (AKX^0), одно- (AKX^+), двух- (AKX^{2+}) и трехпротонированных (AKX^{3+}) катионов (рис. 2).

В сильнощелочных растворах (5–11 М NaOH) происходит обратимый процесс отщепления водорода из молекулы красителя с образованием аниона по схеме:



При этом происходит отщепление водорода от аминной группы.

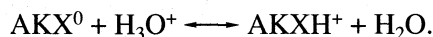
Образование аналогичных анионов известны также для имидазола ($pK_{\text{HA}} = 14.5$), пиразола ($pK_{\text{HA}} = 14.2$), даже анилина ($pK_{\text{HA}} = 28$) [10].

Обратимость реакции была проверена экспериментально. Константа протолитического равновесия $pK_{\text{иониз}} = -13.82 \pm 0.05$ была рассчитана с использованием метода Кокса–Стюарта (метод избыточной щелочности) [11]. Возможность от-

щепления анионного протона АКХ водным раствором гидроксида натрия можно объяснить стабилизацией образованного аниона в результате делокализации заряда. Дополнительный отрицательный заряд не полностью локализуется на атоме N15, а в значительной степени переходит к ароматическому скелету.

Делокализация отрицательного заряда при удалении иона H^+ была подтверждена квантово-химическими расчетами. Расчеты проводились по методу модифицированного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (MNDO). Полученные результаты приведены в таблице. Нумерация атомов показана на рис. 3. Как видно из приведенных в таблице данных, отщепление иона водорода от атома аминного азота N15, непосредственно связанного с ароматической системой, приводит лишь к небольшому росту электронной плотности на последнем. При этом значительно увеличиваются электронные плотности атомов C4, C5, C6, C7, C10, C13, N14 и др. ароматического скелета.

При дальнейшем увеличении кислотности водной фазы происходит ступенчатая протонизация красителя. В интервале pH от ≈ 10 до 8.5 преобладает непротонированная форма, которая при дальнейшем повышении кислотности переходит в однопротонированную форму.



$$K_1^T = \alpha_{\text{AKXH}^+} / \alpha_{\text{AKX}^0} \alpha_{\text{H}_3\text{O}^{+}}.$$

Первую константу протонизации рассчитывали по методу, описанному в [12]. В области кислотности от pH ≈ 7 до 4 М H_2SO_4 в растворе находится в основном первая протонированная форма AKX^+ . С учетом поправки на ионную силу раствора термодинамическая константа первой ступени протонизации составляет: $pK_1^T = 11.0 \pm 0.3$. Близость этого значения к константам протонизации триэтиламина и *n*-пропилдиэтиламина [10] дает основание предположить, что в этих условиях протонируется азот диэтиламинной группы: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

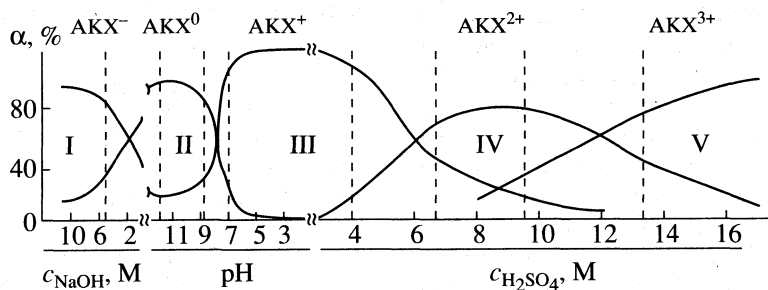


Рис. 2. Области существования ионов АКХ в водном растворе.

Электронные плотности на атомах в фрагменте нейтральной и ионизированной молекул АКХ

№	Элемент	Нейтральная молекула		Ионизированная молекула		№	Элемент	Нейтральная молекула		Ионизированная молекула	
		ρ	q	ρ	q			ρ	q	ρ	q
1	C	3.63696	0.36304	3.77296	0.22704	17	H	0.91419	0.08581	0.93981	0.06019
2	C	0.92008	0.07992	0.95189	0.04811	18	H	0.91537	0.08463	0.91544	0.08456
3	C	4.09925	-0.09925	4.07578	-0.07578	19	H	0.76380	0.23620	0.76676	0.23324
4	C	3.98619	0.01381	4.06831	-0.06831	20	H	0.91520	0.08480	0.93988	0.06012
5	C	4.07105	-0.07105	4.15457	-0.15457	21	H	0.92008	0.07992	0.95189	0.04811
6	C	4.20476	-0.20476	4.18303	-0.18303	22	Cl	6.90486	0.09514	6.95547	0.04453
7	C	4.11492	-0.11492	4.22683	-0.22683	23	O	6.58458	-0.58458	6.59631	-0.59631
8	C	4.05634	-0.05634	3.96574	0.03426	24	C	6.54101	0.45899	3.52483	0.47517
9	C	3.84921	0.15079	3.64948	0.35052	25	H	1.04739	-0.04739	1.05878	-0.05878
10	C	4.08375	-0.08375	4.20380	-0.20380	26	H	1.04453	-0.04453	1.06778	-0.06778
11	C	3.93793	0.06207	3.87844	0.12156	27	H	1.04817	-0.04817	1.07396	-0.07396
12	C	3.98624	0.01376	3.92517	0.07483	28	H	0.83194	0.16806	ион удален	
13	C	4.09234	-0.09234	4.23084	-0.23084	29	C	3.81128	0.18872	3.70926	0.29074
14	N	5.16460	-0.16460	5.31271	-0.31271	30	H	1.00730	-0.00730	1.07409	-0.07409
15	N	5.35532	-0.35532	5.70598	-0.70598	31	H	1.00531	-0.00531	1.07623	-0.07623
16	H	0.93323	0.06677	0.91199	0.08801						

Примечание. Приведены результаты, считанные с компьютера. Очевидно, что округление приведенных значений электронных плотностей ρ и зарядов (q) на атомах, даже до двух значащих цифр, не влияет на сделанные нами выводы.

Дальнейшее повышение кислотности приводит к образованию двухзаряженного катиона АКХ²⁺ за счет протонирования атома второго аминного азота, соединенного непосредственно с ароматическим кольцом: Ar-NH₂⁺-C(CH₃)-CH₂CH₂NH⁺(C₂H₅)₂.

Константа определена для равновесия:

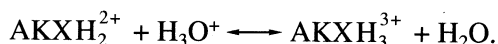


$$K_2^T = \alpha_{\text{AKXH}_2^{2+}} / \alpha_{\text{AKXH}^+} \alpha_{\text{H}_3\text{O}^{+}}$$

При расчете второй константы протонизации в качестве характеристики кислотности раствора была использована функция кислотности Гаммета [13]. Так как спектры поглощения растворов при высоких концентрациях H₂SO₄ не пересекаются в изобестической точке, значение K₂^T определяли методом, описанным в [14]. Этот метод, не требующий знания значений оптических плотностей обеих равновесных форм, ранее успешно применялся для изучения состояний акридинового желтого [8] и риванола [9]. Максимальная концентрация двухпротонированного катиона наблюдается в 6.5–10 М растворах H₂SO₄ (pK₂^T = 1.7 ± 0.3). Следует отметить, что протонизация АКХ второй ступени начинается при более низких кислотностях: двухпротонированная форма АКХ наблюда-

ется в растворах, начиная с pH 1. Уменьшающиеся количества этой формы остаются также и во всех испытанных нами растворах высоких кислотностей (до 17 М H₂SO₄).

При кислотностях выше 8 М H₂SO₄ начинается процесс третьей протонизации в результате соединения протона к пиридиновому азоту с образованием катионов АКХ³⁺:



$$K_3^T = \alpha_{\text{AKXH}_3^{3+}} / \alpha_{\text{AKXH}_2^{2+}} \alpha_{\text{H}_3\text{O}^{+}}$$

Третью константу протонизации K₃^T = (1.4 ± 0.6) × 10⁻³ определяли, применяя метод, предложенный в [8]. При концентрации H₂SO₄, равной 12 М,

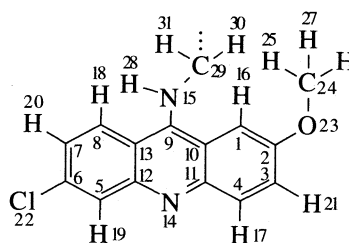
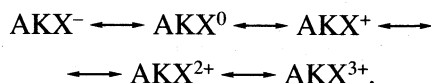


Рис. 3. Нумерация атомов фрагмента АКХ.

содержания двух- и трехпротонированных ионов становятся примерно одинаковыми.

Все описанные выше процессы являются обратимыми:



Максимальная экстракция всех описанных в литературе соединений АКХ с анионными комплексами (Au, Sb, Ga, Tl, Hg, Pt, Pd и Re [2–6]) имеет место при их извлечении из водных фаз с кислотностями от pH 2.0 до 1 M H₂SO₄, что соответствует однопротонированной форме красителя.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность проф. Тартуского университета Ю.Л. Холдна за обсуждение результатов и ценные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорян Л.А., Муса С., Газарян К.Г., Маркарян Ш.А. // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1794.
2. Григорян Л.А., Муса С., Даян Р.Г. и др. // Уч. зап. Ереванск. гос. ун-та. 1990. № 2(174). С. 164.
3. Григорян Л.А., Лебедева С.П., Даян Р.Г., Григорян Р.А. // Журн. анал. химии. 1990. Т. 45. № 9. С. 1762.
4. Григорян Л.А., Лебедева С.П., Саркисян К. и др. // Арм. хим. журн. 1990. Т. 43. № 10. С. 643.
5. Григорян Л.А., Аветисян С.А., Григорян Р.А., Михайлова А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 3. С. 606.
6. Григорян Л.А., Аветисян С.А., Григорян Р.А., Михайлова А.В. // Заводск. лаб. Диагностика материалов. 1998. Т. 64. № 2. С. 6.
7. Zanker V. // Z. Phys. Chem. 1952. V. B199. № 4. S. 225.
8. Головина А.П., Сапежинская С.М., Рунов В.К., Левшин Л.В. // Журн. анал. химии. 1980. Т. 35. № 12. С. 2400.
9. Григорян Л.А., Лебедева С.П., Саркисян К., Григорян Р.А. // Там же. 1988. Т. 43. № 6. С. 999.
10. Алберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964.
11. Stewart R. The Proton: Applications to Organic Chemistry. Orlando: San Diego: N.Y.; L.: Acad. Press, 1985.
12. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1975. 230 с.
13. Flexer L.A., Hammet L.P., Dignall A.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1935. V. 57. № 9. P. 2103.
14. Vetensnik P., Biedavsky J., Vecera M. // Collect. Czech. Chem. Comm. 1968. V. 33. № 6. P. 1687.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.34'73-31:537.621.4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ
В СЛОЖНОМ ОКСИДЕ LiCoO_2

© 1999 г. В. С. Горшков, Д. Г. Келлерман, В. В. Карелина

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург
Поступила в редакцию 29.04.98 г.

Сложный оксид LiCoO_2 впервые рассмотрен как соединение переменного состава, способное к кислородному обмену с газовой фазой даже при низких температурах. Проведено детальное магнетохимическое исследование, которое позволило различить наследуемые дефекты и дефекты, образовавшиеся в результате кислородного обмена с газовой фазой непосредственно в процессе измерения магнитной восприимчивости. Сделаны выводы о природе дефектов и оценены термодинамические параметров процессов дефектообразования.

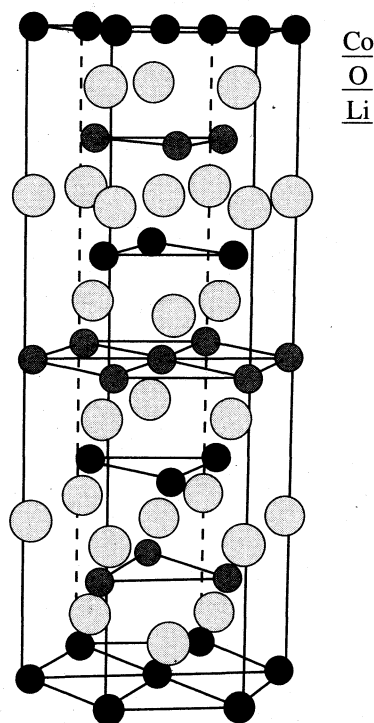
Сложный оксид LiCoO_2 имеет слоистую структуру (пространственная группа – $R\bar{3}m$), основой которой служит решетка NaCl . Характерной особенностью структуры является правильное чередование плоскостей, занятых ионами кислорода, переходного или щелочного металла (рис. 1). Именно наличие в LiCoO_2 плоскостей, занятых исключительно ионами лития, определяет интерес к нему как к катодному материалу [1]. Известен также ряд публикаций, посвященных теоретическому и экспериментальному изучению электронной структуры LiCoO_2 [2, 3]. В этом круге работ исследователей LiCoO_2 в основном привлекает тот факт, что ион Co^{3+} не имеет магнитного момента, это обеспечивает отсутствие магнитного расщепления и позволяет использовать LiCoO_2 в качестве удобного модельного объекта при расчетах. В рамках данной работы LiCoO_2 впервые рассматривается как соединение переменного состава, способное к кислородному обмену с газовой фазой даже при низких температурах.

СИНТЕЗ LiCoO_2

Исходный однофазный сложный оксид LiCoO_2 был получен спеканием смеси Co_3O_4 и Li_2CO_3 на воздухе при температуре 850°C в течение 25 ч. Полученный таким образом LiCoO_2 был дополнительно отожжен в различных атмосферах: в кислороде, в вакууме при $p = 10^{-2}$ Па и в атмосфере гелия с фиксированными парциальными давлениями кислорода ($\lg p_{\text{O}_2} = -1.85$; $\lg p_{\text{O}_2} = -2.8$). Температура всех отжигов составляла 750°C . Рентгенофазовый анализ показал, что после ука-

занной обработки все образцы по-прежнему состоят из 100% LiCoO_2 . Зависимость параметров решетки от парциального давления кислорода приведена на рис. 2.

Следует отметить, что при отжиге при более высоких температурах и более низких парциальных давлениях кислорода LiCoO_2 становится неустойчивым и распадается с образованием Co_3O_4 или CoO .

Рис. 1. Кристаллическая структура LiCoO_2 .

ИЗМЕРЕНИЕ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

Магнитная восприимчивость LiCoO_2 измерялась методом Фарадея в температурном интервале 300–1000 К в полях напряженностью 3–15 кЭ. Измерения проводились в вакууме, в атмосфере кислорода и гелия.

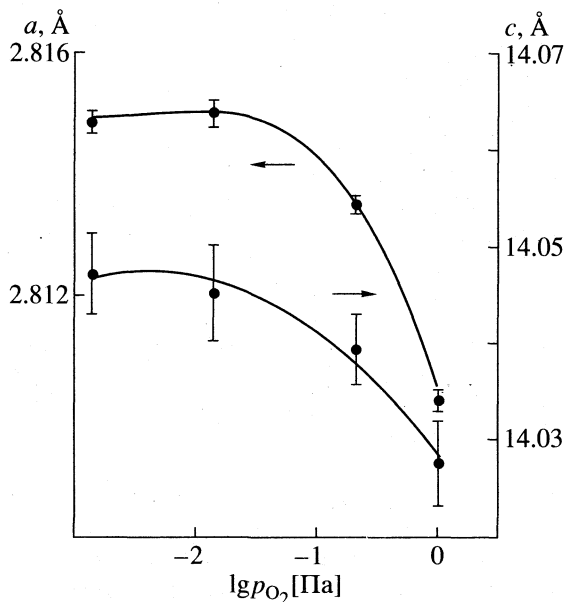


Рис. 2. Зависимость параметров решетки LiCoO_2 от парциального давления кислорода.

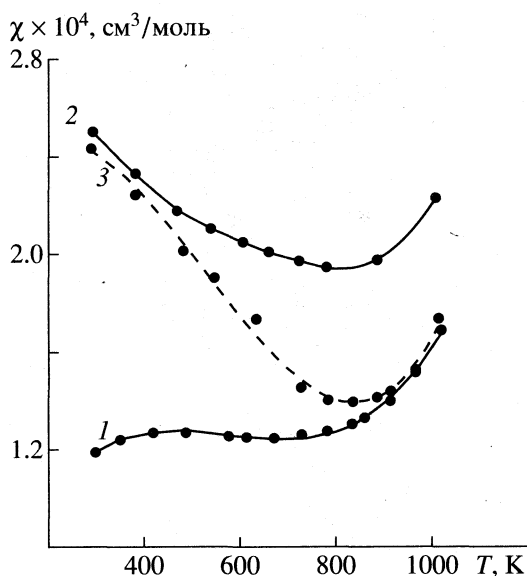


Рис. 3. Политермы магнитной восприимчивости LiCoO_2 с различной дефектностью по кислороду: 1 – синтез и измерения в атмосфере кислорода, 2 – синтез и измерения в вакууме при $p = 10^{-2}$ Па, 3 – синтез в вакууме, измерения в атмосфере кислорода.

Общепризнанным является тот факт, что трехвалентный кобальт, содержащийся в LiCoO_2 , находится в низкоспиновом состоянии $(t_{2g}\uparrow)^3(t_{2g}\downarrow)^3(e_g)^0$, и следовательно, магнитный момент на нем равен нулю. В силу этого, магнитная восприимчивость LiCoO_2 должна быть температурно-независимой величиной. Однако, как это будет показано ниже, это утверждение справедливо только для полностью стехиометрических образцов. Здесь следует отметить, что, по сведениям авторов данной работы, в научной литературе нет упоминаний о синтезе или исследованиях дефектного по кислороду LiCoO_2 . Наличие дефектов в LiCoO_2 и связанных с ними парамагнитных центров, каковыми, по-видимому, могут являться ионы Co^{2+} , должно приводить к возрастанию магнитной восприимчивости и к зависимости ее от температуры. Сказанное подтверждается данными, приведенными на рис. 3. Магнитная восприимчивость стехиометрического образца, измеренная в атмосфере кислорода (кривая 1), практически не зависит от температуры до $T \approx 750$ К. В то же время, восприимчивость дефектного LiCoO_2 , синтезированного при пониженных парциальных давлениях кислорода и измеренная в условиях, близких к условиям синтеза, от температуры зависит явным образом и в температурном интервале 300–500 К может быть описана законом Кюри–Вейсса (с учетом диамагнетизма и парамагнетизма Ван-Флека):

$$\chi = A + C/(T - \Theta), \quad A = 1.45 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль},$$

$$C = 0.040 \text{ (см}^3 \text{ К)/моль}, \quad \Theta = -106.3 \text{ К},$$

что соответствует содержанию приблизительно 2% ионов Co^{2+} или $\approx 1\%$ вакантных позиций кислорода. Полученный результат не противоречит данным термогравиметрии, если предположить, что ионы Co^{2+} находятся в высокоспиновом состоянии $-t_{2g}^5 e_g^2$ ($\mu^2 = 15$). Предположение о низкоспиновом состоянии примесных ионов Co^{2+} , привело бы к неоправданно высоким значениям концентрации двухвалентного кобальта. Измерение восприимчивости нестехиометрического образца в атмосфере кислорода (кривая 3) показало, что в температурном интервале 300–750 К происходит уменьшение дефектности, что выражается в резком понижении восприимчивости. Обращает на себя внимание поразительно низкая температура, при которой становится возможен кислородный обмен с газовой фазой, приводящий к окислению нестехиометрического образца.

Особенно интересные результаты дали магнетохимические исследования стехиометрического и дефектного по кислороду LiCoO_2 при более высоких температурах. Причем, это относится как к выявленным особенностям изучаемых объектов,

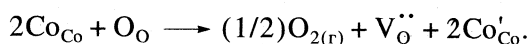
Оценка параметров модели (3) при различных условиях измерения магнитной восприимчивости

Условия	$\chi_0 \times 10^6$, см ³ /моль	$n_0 \times 10^3$			ΔS , Дж/моль			ΔH , кДж/моль	R^2
		$\mu^2 = 3$	$\mu^2 = 15$	$\mu^2 = 24$	$\mu^2 = 3$	$\mu^2 = 15$	$\mu^2 = 24$		
I	124.3 ± 0.2	0.0 ± 1.5	0.0 ± 0.3	0.0 ± 0.2	73.8 ± 2.6	60.5 ± 2.6	5.6 ± 2.5	93.1 ± 2.6	0.9995
II	114.1 ± 0.7	29.6 ± 1.0	5.92 ± 0.20	3.70 ± 0.12	81.0 ± 2.8	67.9 ± 2.7	63.7 ± 2.7	99.1 ± 3.7	0.9991
III	133.6 ± 2.7	65.6 ± 2.7	13.0 ± 0.48	8.10 ± 0.27	78.4 ± 6.2	65.0 ± 6.1	61.1 ± 6.1	98.1 ± 6.4	0.9979

Примечание. Измерения магнитной восприимчивости проведены в атмосфере кислорода, $\lg p_{O_2} = 0$ (I), гелия, $\lg p_{O_2} = -4$ (II) и в вакууме, $p = 10^{-2}$ Па (III).

так и к новым возможностям метода магнитной восприимчивости. Как видно из рис. 3, общей чертой всех приведенных политерм является обратимое возрастание восприимчивости при температурах выше 750 К. Такое возрастание магнитной восприимчивости LiCoO₂ при повышении температуры свидетельствует о появлении парамагнитных центров. По поводу природы этих парамагнитных центров возможны следующие предположения.

1) При повышении температуры выше 750 К в LiCoO₂ в результате кислородного обмена последнего с газовой фазой возникают термически активируемые дефекты. Возможный процесс дефектообразования, приводящий к возникновению парамагнитных центров Co²⁺ (Co_{Co}[']) следующий:



Появление одной вакансии кислорода приводит к возникновению двух парамагнитных центров.

2) Причиной возрастания магнитной восприимчивости является переход ионов Co³⁺ в высокоспиновое состояние ($t_{2g}^{\uparrow 3} t_{2g}^{\downarrow 1} e_g^2$) ($\mu^2 = 24$). Остановимся подробнее на анализе этих возможностей.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Рассмотрим возможные виды дефектов и процессы, приводящие к их появлению (LS – низкоспиновое состояние (Low Spin), HS – высокоспиновое состояние (High Spin)):

- а) Co²⁺, LS $t_{2g}^6 e_g^1$, $S = 1/2$, $\mu^2 = 3$ (восстановление);
- б) Co²⁺, HS $t_{2g}^5 e_g^2$, $S = 3/2$, $\mu^2 = 15$ (восстановление);
- в) Co³⁺, HS $t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$, $\mu^2 = 24$ (спиновый переход);
- г) Co⁴⁺, LS $t_{2g}^5 e_g^0$, $S = 1/2$, $\mu^2 = 3$ (окисление);
- д) Co⁴⁺, HS $t_{2g}^3 e_g^2$, $S = 5/2$, $\mu^2 = 35$ (окисление).

Поскольку при уменьшении давления кислорода концентрация дефектов растет (рис. 3), то варианты г и д следует сразу исключить из рассмотрения.

Магнитная восприимчивость вещества, содержащего парамагнитные центры, в общем случае описывается законом Кюри–Вейсса. В случае, если появление парамагнитных центров (п.ц.) активируется температурой, их относительная концентрация может быть описана формулой

$$N_d/(N - N_d) = \exp(\Delta S_d/k) \exp(-\Delta H_d/kT), \quad (1)$$

где ΔS – энтропия процесса образования парамагнитных центров, ΔH – энтальпия этого процесса, N_d – количество парамагнитных центров, N – количество структурных элементов, порождающих п.ц.

Предполагая, что в реальном веществе присутствуют как замороженные, так и термически активируемые парамагнитные центры, можно записать

$$\chi \approx \chi_d + \chi_{vv} + g^2 \mu_0^2 \mu_B^2 N_A (n_0 + n_t)/3kT, \quad (2)$$

где n_0 – концентрация замороженных п.ц., n_t – концентрация термически активируемых п.ц., χ_d , χ_{vv} – вклады в восприимчивость диамагнетизма и парамагнетизма Ван Флека.

Объединяя члены, не зависящие от температуры, и подставляя константы, получаем расчетную модель (для мольной восприимчивости):

$$\chi \approx A_0 + 0.125 \mu_0^2 [n_0 + \exp(\Delta S/R) \exp(-\Delta H/RT)]/T. \quad (3)$$

Особенностью этой модели является то, что формально одновременное присутствие в выражении концентраций замороженных и равновесных дефектов, реализующееся, разумеется, только в довольно узком температурном интервале, практически не сказывается на результатах расчета – эти величины определяются фактически в различных температурных интервалах.

Для расчетов по этой модели использовались политермы магнитной восприимчивости образцов, находящихся в относительном равновесии со средой в измерительной установке. Критерием

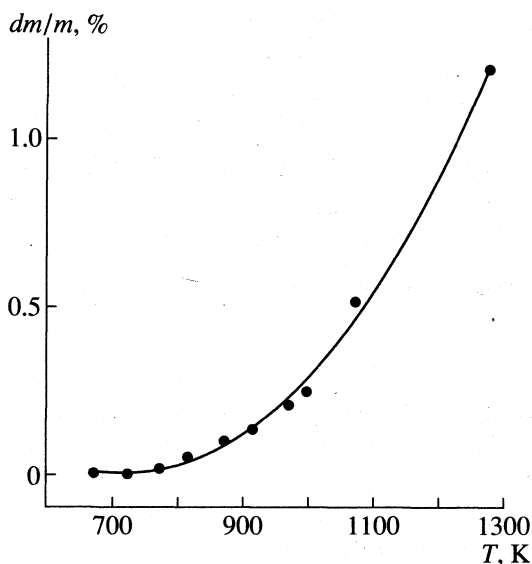


Рис. 4. Результаты гравиметрического исследования LiCoO_2 методом изотермических отжигов с последующей закалкой.

такого равновесия были постоянство во времени измеряемых значений и воспроизводимость кривой при термическом циклировании, которое достигалось за 2–3 цикла нагрев – охлаждение. Результаты расчетов в температурном интервале 300–1000 К приведены в таблице. Поскольку оценки концентраций наследуемых парамагнитных центров в предположении, что ионы Co^{2+} находятся в низкоспиновом состоянии ($\mu^2 = 3$), являются очень высокими, более вероятным кажется вариант высокоспинового состояния двухвалентного кобальта.

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает и нереалистичность варианта, связывающего повышение магнитной восприимчивости при $T > 750$ К со спиновым переходом; в таблице это $\mu^2 = 24$. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим квантовую частицу, которая может находиться в двух энергетических состояниях. Каждый уровень энергии ϵ характеризуется вырожденностью f . Запишем выражение для суммы по состояниям такой частицы, находящейся в состоянии i

$$Q = f_i \exp(-\epsilon_i/kT). \quad (4)$$

Уравнение для суммы по состояниям системы, состоящей из N таких частиц, будет следующим:

$$Z = Q^N = (f_i \exp(-\epsilon_i/kT))^N. \quad (5)$$

Согласно статистической термодинамике, выражение для энтропии выглядит следующим образом:

$$S = k[\ln(Z) + T(\partial \ln Z / \partial T)_V]. \quad (6)$$

Тогда, подставляя формулу (5) в это выражение, окончательно получим для одного моля

$$S_i = R \ln(f_i). \quad (7)$$

Применение формул статистической термодинамики позволяет получить также выражение для внутренней энергии

$$U_i = N_A \epsilon_i. \quad (8)$$

Переход между состояниями 1 и 2 сопровождается изменением внутренней энергии и энтропии

$$\Delta U = U_2 - U_1 = N_A(\epsilon_2 - \epsilon_1), \quad (9)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln(f_2/f_1) \quad (10)$$

Применяя полученные уравнения к параметрам исследуемого процесса, находим следующие оценки:

$$\Delta \epsilon = 1.02 \text{ эВ } (8230 \text{ см}^{-1}), \quad \ln(f_2/f_1) = 7.2,$$

$$f_2/f_1 = 1360.$$

Для электронного термина полное вырождение равно

$$f = (2L + 1)(2S + 1).$$

Так как высокоспиновая конфигурация иона Co^{3+} (HS) – 5D ($L = 2, S = 2$), то $f_2 = 25$. Для низкоспинового иона Co^{3+} – $f_1 = 1$. Для процесса $\text{Co}^{3+}(\text{LS}) \rightarrow \text{Co}^{3+}(\text{HS})$ отношение $f_2/f_1 = 25$. Это значение примерно в 50 раз меньше полученного из эксперимента. В то же время расщепление в кристаллическом поле для иона Co^{3+} по разным данным составляет $18500\text{--}20\,000 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 227 \text{ кДж/моль}$). Это значение более чем в 2 раза превышает экспериментальное. Оценка концентрации парамагнитных центров, возникающих в результате спинового перехода, с реалистическими параметрами ($\Delta H = 227 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S = R \ln(25) = 26.8 \text{ Дж/(моль К)}$) дает ничтожно малые величины. В то же время, полученные формальные термодинамические параметры процесса образования парамагнитных центров типичны для процессов дефектообразования с участием кислорода.

Таким образом, можно с полным основанием связать обратимое возрастание магнитной восприимчивости при температурах выше 750 К с процессом дефектообразования в LiCoO_2 , происходящим в результате обмена последнего с газовой фазой. Это может быть подтверждено и термогравиметрическим опытом, проведенного методом изотермических отжигов с последующей закалкой, результаты которого приведены на рис. 4. Следует заметить, что возрастание восприимчивости этого вещества при повышении температуры было отмечено в диссертационной работе Бонгерса [4] еще в 1957 г., но в отличие от выводов, сделанных в данной работе, оно связывалось с протеканием спинового перехода, хотя

экспериментальные результаты в обеих работах практически идентичны.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32566).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Примененное магнетохимическое исследование кобальта лития позволило различить наследуемые дефекты и дефекты, образовавшиеся в результате кислородного обмена с газовой фазой непосредственно в процессе измерения магнитной восприимчивости, сделать выводы о природе дефектов и оценить термодинамические параметры процессов дефектообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rahner D., Machill S., Schlorb H. et al.* // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 891.
2. *Kemp J.P., Cox P.A.* // J. Phys. Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 9653.
3. *Galakhov V.R., Kurmaev E.Z., Uhlenbrock St. et al.* // Solid State Chemistry. 1996. V. 99. № 4. P. 221.
4. *Bongers P.F.* Dissertation. University of Leiden. Leiden. Netherlands, 1957.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.67:538.113

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ПРОИЗВОДНЫХ
ПОЛИДИФЕНИЛДИАЦЕТИЛЕНА© 1999 г. А. И. Кокорин*, О. Г. Полуэктов*,
С. Н. Холуйская*, Л. Н. Рудакова**, В. М. Мисин**

Российская академия наук,

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

Поступила в редакцию 12.05.98 г.

Методами стационарной и импульсной спектроскопии ЭПР выполнено детальное исследование новых полисопряженных полимеров (ПСП) на основе полидифенилдиациллена с целью выявления особенностей локализации неспаренных электронов в ПСП различной структуры. Впервые синтезированы ПСП, модифицированные карбонилами хрома и вольфрама. Обнаружен и объяснен факт независимости ширины линии эхо-детектируемых спектров ЭПР от давления O_2 , в отличие от спектров, зарегистрированных стационарным методом ЭПР. Сделаны предположения о взаимосвязи ширины линий ЭПР с особенностями локализации и микроокружения неспаренных электронов в молекулах ПСП.

Полимеры с системой сопряжения двойных связей, например, полиацетилены, обладают комплексом уникальных физико-химических свойств: высокой термоокислительной устойчивостью и термореактивностью, парамагнетизмом, электропроводностью и др. [1–4]. Сополимеризация дифенилдиациллена (ДФДА) с *n*-диэтинилбензолом (ДЭБ) – мономером, имеющим две этильные группы – позволила получить растворимые, термостойкие и термореактивные полимеры [4].

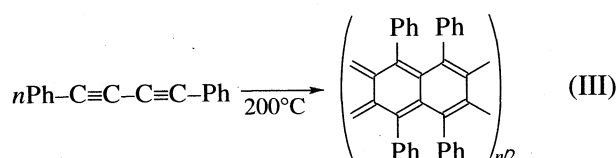
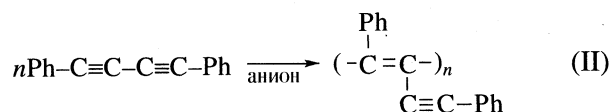
Поскольку полисопряженные макромолекулы и олигомеры, как правило, обладают выраженным парамагнетизмом в растворах и кристаллическом состоянии [5–8], одним из наиболее информативных для изучения строения и свойств таких систем является метод ЭПР. Проведенные детальные исследования полидифенилдиациллена (политолана) и полидифенилдиациллена, полученных анионной полимеризацией, позволили выяснить механизм появления и стабилизации неспаренного электрона в этих полимерах, а также связь парамагнетизма с рядом их физико-химических параметров: среднечисловой молекулярной массой и степенью кристалличности образца [3, 9]. Было показано, что парамагнетизм полисопряженных систем – не индивидуальное свойство отдельных макромолекул; парамагнитные центры (ПЦ) рождаются парами и стабилизируются в плохо растворимых упорядоченных областях (ассоциатах), структура которых не является равновесной [9].

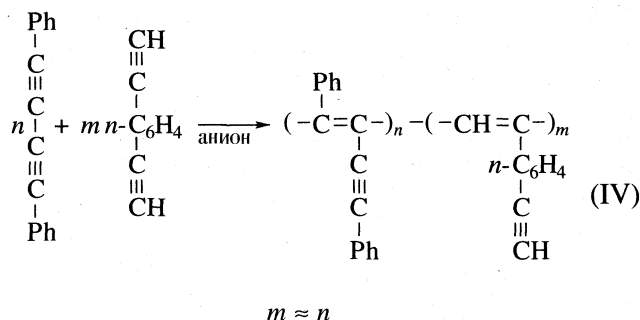
Новые возможности для создания полисопряженных полимеров (ПСП) регулируемой структуры появились после создания поли-*n*-диэтинил-

бензола (ПДЭБ) и статистических сополимеров на его основе с дифенилдиацилленом [4, 10]. Поэтому основной целью данной работы было детальное ЭПР-спектроскопическое исследование новых полимеров с использованием различных методик, их сопоставление с данными по аналогичным ПЦ для выявления общих закономерностей и особенностей локализации неспаренных электронов в ПСП различной структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали: поли-*n*-диэтинилбензол (I) и полидифенилдиациллен, полученные путем жидкофазной анионной полимеризации (II) за счет селективного раскрытия лишь одной связи $-C\equiv C-$ мономеров с образованием линейных полиеновых структур, либо термической полимеризацией при $200^\circ C$ (III); статистический сополимер ДЭБ с ДФДА (IV), синтезированные по методикам [4, 10, 11] (Ph – фенил):





Использовали полимеры с молекулярной массой $\bar{M}_n = 1300$ и 3500 (I), имеющие группу $-\text{C}\equiv\text{CH}$ в каждом звене макромолекулы; полимер с $\bar{M}_n = 1370$ (IV) имел в среднем 4.1 группу $-\text{C}\equiv\text{CH}$ на сополимер. Все образцы исследовали в виде поликристаллических порошков.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектротометрах 3см-диапазона "Varian E-3", "Brucker ER-200D", а также импульсном фурье-спектрометре "Brucker ESP-380-E" при 298 и 77 К в тонкостенных кварцевых ампулах диаметром 4 мм. Для определения количества ПЦ в образцах применяли метод двойного интегрирования спектров ЭПР относительно бокового эталона – монокристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с известным содержанием спинов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Типичные стационарные спектры ЭПР изученных полимеров представлены на рис. 1. Все спектры и при 298 К, и при 77 К, как правило, не индивидуальны, а являются суперпозицией сигналов двух типов: "узких" и "широких" [9], имеющих значения g -фактора, близкие к g -фактору свободного электрона (2.003). Во многих случаях различие между этими сигналами находится в

Таблица 1. Содержание парамагнитных центров в полисопряженных полимерах при 298 К

№	Образец	m , мг	$[\text{R}] \times 10^{-17}$
1	III	12.4	1.23
2	III, 500°	11.8	1.3
3	III, 600°	10.3	0.73
4	IV	29.0	0.8
5	IV, 500°	21.0	7.0
6	IV, 600°	22.2	8.0
7	III-Cr, 500°	12.2	2.25
8	III-W, 500°	17.0	2.5

пределах ширины линии ЭПР ΔH и поэтому не может быть измерено точно. СВЧ-насыщение узкого сигнала часто позволяет выявить "широкую" компоненту и определить ее параметры.

В табл. 1 приведено содержание ПЦ в некоторых исследованных образцах. Абсолютные концентрации ПЦ составляют $\sim 10^{16}$ мг^{-1} , что хорошо согласуется с данными по количеству ПЦ в полидифенилацетилене и порошках линейного II [3, 9]. Обращает на себя внимание заметное различие в поведении III и IV при высокотемпературном прогревании образцов (при 500 и 600°С) в течение 5 ч в вакууме (10^{-3} торр) или в атмосфере аргона.

Если в полимере III, полученном термической полимеризацией ДФДА и имеющем плоскостную структуру с возможностью двумерной делокализации неспаренного электрона, концентрация ПЦ заметно не меняется при нагревании (табл. 1), то в сополимере IV она возрастает более, чем на порядок. Вероятно, это связано с глубокой модификацией исходного полимера IV, образованием в нем значительных количеств плоскостных сопряженных структур типа III. На возможность та-

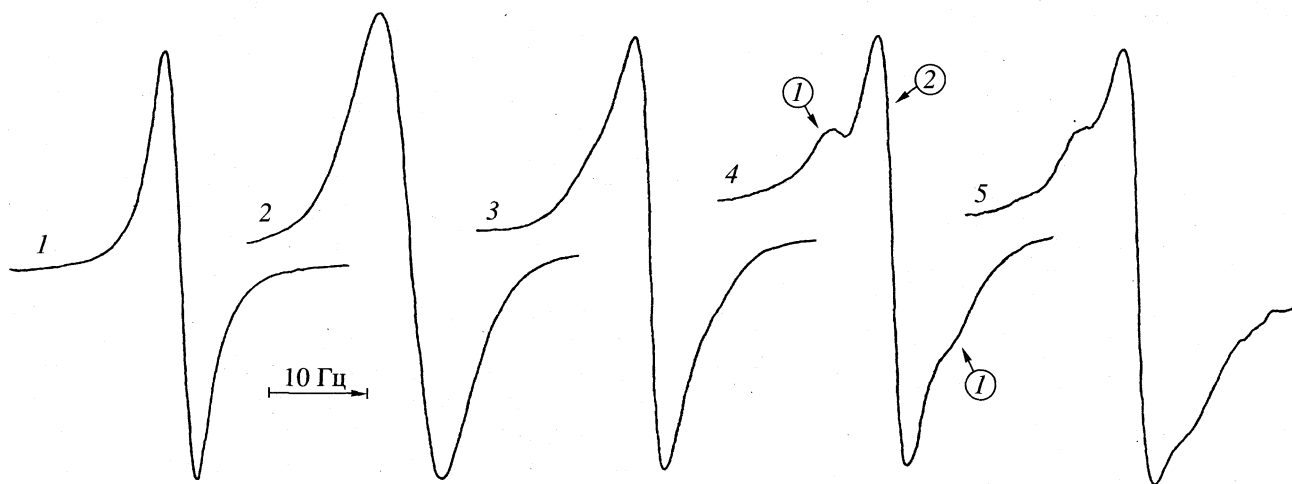


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов 2 (1), 8 (2), 4 (3–5) на воздухе (2) и в вакууме при 10^{-3} Торр (1, 3–5), $T = 298$ К. Цифры у стрелок указывают тип сигнала (см. в тексте). Мощность микроволнового поля: 45 (1–3), 15 (4) и 5 дБ (5).

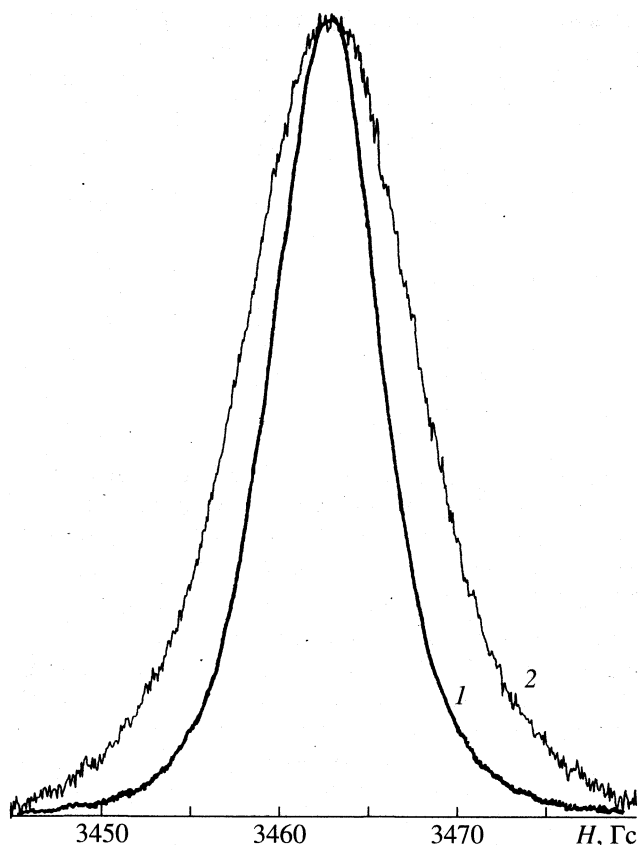


Рис. 2. Эхо-детектируемые спектры ЭПР вакуумированных образцов 1 (1) и 2 (2), снятые при 60 К.

ких структурных изменений указывают данные ПМР и ИК-спектроскопического исследования строения и термоокислительной деструкции сополимеров IV [4].

Интересно, что термообработка полимера IV, предварительно модифицированного карбонилами хрома и вольфрама, приводящая к образованию π -ареновых комплексов типа

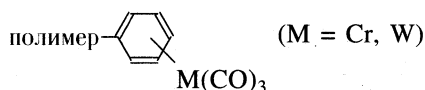


Таблица 2. Изменение ширины (ΔH , Гс) линий ЭПР полисопряженных полимеров при различных условиях

Образец	До откачки		В вакууме (10^{-3} Торр)		На воздухе (7 сут, 298 К)
	298 К	77 К	298 К	77 К	
1	4.2	4.3	1.6	1.75	5.4
2	3.4	3.6	1.4	3.7	4.2
3	5.9	5.7	2.4	3.5	5.35
4	5.5	—	3.9/15.0	4.6/15.2	6.8
5	4.3/10.5	—	8.1	5.4	7.9
6	6.9	—	6.0	6.1	8.2

по кольцевым фенильным фрагментам макромолекул [12], вызывала уменьшение концентрации ПЦ в ~ 2 раза. В то же время введение диамагнитных ионов металлов Zn(II), Cu(I), Ba(II) в полисопряженные полимеры, содержащие в цепи сопряжения $-\text{COOH}$ или $-\text{OH}$, сопровождается увеличением количества ПЦ в образцах на порядок и более [9].

Вакуумирование образцов в течение 20 мин при 10^{-3} Торр вызывает уменьшение ширины сигналов ЭПР в 1.5–2 раза по сравнению с исходными (табл. 2), аналогично наблюдавшемуся для II в сходных условиях [9]. Молекулы кислорода уширяют спектры ЭПР ПЦ вследствие спин-обменного взаимодействия триплетного O_2 со стабилизированными неспаренными электронами полимеров. Исключением являются термообработанные образцы 5 и 6, для которых вакуумирование вызывает лишь незначительное уменьшение ΔH . Такое поведение ширины линий можно объяснить, скорее всего, тем, что в результате структурной модификации IV при нагревании до 500°C многие ПЦ становятся недоступными для диффузионных столкновений с молекулами O_2 и вакуумирование образцов почти не влияет на величину ΔH .

Отметим, что повторное выдерживание полимеров III и IV на воздухе (табл. 2) приводит даже к некоторому увеличению ΔH по сравнению с исходными образцами. Можно предположить, что в этом проявляется увеличение доли “широких” сигналов ЭПР по отношению к “узким”, которое отражает относительное изменение доли ПЦ с различной локализацией в полимерной матрице. Такое объяснение подтверждают данные [9] по измерению релаксационных параметров, рассчитанных из кривых СВЧ-насыщения полимеров II, полученных анионной полимеризацией, а затем термализованных при 270 или 250°C . В этих случаях структура макромолекул II гораздо ближе к термообработанному IV (образцы 5, 6), чем к исходному II, так как с увеличением доли “плоскостных” структур уменьшается молекулярная подвижность полимерной цепи и возрастает плотность упаковки. Влияние O_2 на ПЦ в макромолекулярных системах достаточно сложно и неоднозначно: помимо ускорения процесса спин-решеточной релаксации кислород приводит к гибели ПЦ, а в ряде случаев – к обратному увеличению концентрации ПЦ [13, 14].

Дополнительную информацию о строении и свойствах ПЦ в полисопряженных полимерах получали при использовании импульсных методик ЭПР. Для пяти образцов параллельно проводили регистрацию стационарных спектров ЭПР и эходетектируемых спектров (рис. 2), применяя двухимпульсную методику электронного спинового эха (ЭСЭ). Измеряли также модуляцию ЭСЭ по двух- и трехимпульсной методике, рассчитывали времена

спин-спиновой релаксации T_2 (рис. 3). Измерения проводили на образцах, выдержанных на воздухе и откаченных в течение 30 мин до 10^{-2} Торр. Результаты измерений приведены в табл. 3. Оказалось, что ширина эхо-детектируемых спектров ЭПР (ΔH^*) всегда на 20–30% больше, чем ширина линий ΔH стационарных спектров ЭПР. Причем ширина ΔH^* практически не зависит от откачки (давления O_2), в то время как величины ΔH значительно уменьшаются при откачке. Кроме того, наблюдается некоторое удлинение времени T_2 при вакуумировании образцов.

Эффект уширения стационарных спектров ЭПР в зависимости от парциального давления кислорода хорошо известен и связан с дипольным либо обменным уширением линий ЭПР молекулами кислорода [15]. Удивителен факт независимости ширины линии эхо-детектируемых спектров ЭПР от давления O_2 . Объяснение этому факту может быть следующее: линии ЭПР полисопряженных полимеров сильно неоднородны (рис. 1, 2). В эхо-детектируемых спектрах ЭПР регистрируются только линии с относительно длинными временами спин-спиновой релаксации (линии типа 1), в то время как в стационарных спектрах проявляются также и быстро релаксирующие линии (линии типа 2). Это объясняет более узкую ширину линии при регистрации стационарным методом ЭПР, а также, как правило, необычную форму линии (лоренцеву в центре и гауссову по краям либо наложение узкой и широкой лоренцевых линий).

Линии типа 2 очень чувствительны к давлению кислорода, что приводит к их эффективному уширению при повышении концентрации O_2 в образце. Линии типа 1 мало чувствительны к кислороду (это видно из слабого увеличения времени T_2 при откачке) и их ширина практически не зависит от давления. О присутствии в спектрах линий разных типов свидетельствует факт существования в ряде спектров ЭПР (рис. 1, 2) отчетливо видимых двух линий, в то время как в эхо-детектируемом спектре – только одной.

Обратный эффект наблюдается при регистрации спектров образца 8, содержащего π -ареновые комплексы $-C_6H_5-W(CO)_3$ на концах олигомерных цепей IV. По всей видимости, быстро релаксирующие линии типа 2 связаны с электронами, сильно делокализованными по системе сопряженных связей в полимерах. В этом случае по степени делокализации образцы можно расположить в ряд: $2 > 7 \approx 8 > 4 > 1$ (образцы 7 и 8 близки по своим характеристикам). Линии типа 1 связаны с более локализованными электронами, находящимися в местах, слабо доступных для молекул O_2 . По временам релаксации образцы можно выстроить в ряд: $2 < 7 \approx 8 \ll 4 < 1$.

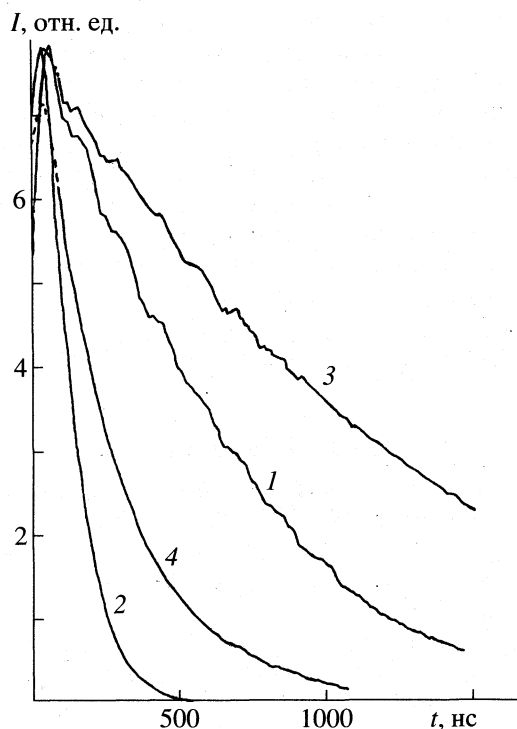


Рис. 3. Кинетика спада сигнала первичного спинового эха образцов 1 (1), 2 (2), 4 (3) на воздухе и 7 (4) после вакуумирования.

Следовательно, характеристики линий типа 1 и 2 коррелируют друг с другом, что в конечном итоге является отражением структуры полимеров. Модуляционные эффекты ЭСЭ проявляются только в образцах 1 и 4. В частотном представлении модуляционных спектров указанных образцов видны лишь узкие протонные линии на ларморовской частоте. Это также свидетельствует о более глубокой локализации центров типа 1 в протонном окружении.

Таким образом, представленные результаты позволяют заключить, что локализация и релак-

Таблица 3. Изменение параметров ЭПР образцов полисопряженных полимеров при 295 К

Образец	ΔH_1^*	ΔH_2^*	ΔH_1	ΔH_2	T_2	T_2'
1	5.9	5.7	4.1	3.9	980	1100
2	8.2	8.3	3.6	2.5	98	130
4	6.2	6.1	4.4	3.9	1600	2800
7	10.6	—	5.5	4.2	190	250
8	7.7	7.4	5.9	4.5	300	—

Обозначения: ΔH_1^* и ΔH_2^* – ширина линии ЭСЭ до и после откачки, Гс; ΔH_1 и ΔH_2 соответственно ширина линии ЭПР, Гс; T_2 и T_2' – время до и после откачки, нс.

сационные характеристики стабилизированных радикалов в полимерах с системой сопряжения двойных связей на основе полидифенилдиацилена существенно зависят от следующих факторов: строения макромолекулы, способа полимеризации, парциального давления кислорода, а также наличия модифицирующих металлоорганических добавок. Термообработка материала, как правило, приводит к заметным изменениям в локализации парамагнитных центров.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке МНТЦ (проект № 015-94).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев В.А., Черномордик Ю.А., Куранов А.С. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 3. С. 518.
2. Komarov V.M., Kopytin V.S., Misin V.M., Cherkashin M.I. // Chem. Phys. Repts. 1995. V. 13. № 10. P. 1706.
3. Мисин В.М., Черепанова Е.С., Любченко Л.С., Черкашин М.И. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 11. С. 2824.
4. Глаголев Н.Н., Зайченко Л.Н., Кузнецов Ю.А. и др. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 11. С. 46.
5. Мисуркин И.А., Овчинникова А.А. // Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 1835.
6. Physics in One Dimension / Ed. by I. Bernosconi, T. Schneider. N.Y., 1981. Pt IV. P. 179–226.
7. Organic conductors and semiconductors / Ed. by L. Pal, G. Gruner, A. Janossy. Budapest: Acad. Kiado, 1977. 654 p.
8. Khabibullaev P.K., Khairullin I.I., Zakhidov A.A., Butlers P.I. // Materials Sci. 1988. V. 14. № 1. P. 35.
9. Черепанова Е.С., Любченко Л.С., Мисин В.М., Черкашин М.И. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 12. С. 3079.
10. Глаголев Н.Н., Мисин В.М., Зайченко Л.Н., Черкашин М.И. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 7. С. 972.
11. Мисин В.М., Кисилица П.П., Болондаева Н.И., Черкашин М.И. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1976. Т. 18. № 8. С. 1726.
12. Misin V.M., Rudakova L.N., Kholuiskaya S.N., Kokorin A.I. // Polym. Materials. In press.
13. Patel G.N., Chance R.R., Witt J.D. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 9. P. 4387.
14. Черепанова Е.С., Любченко Л.С., Луковников А.Ф. // Химия твердого топлива. 1979. № 5. С. 1187.
15. Замараев К.И., Молин Ю.Н., Салихов К.М. Спиновой обмен. Новосибирск: Наука, 1977.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.979.733

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦИНК(II)ПОРФИРИНОВ С БЕНЗОЛОМ И ПИРИДИНОМ

© 1999 г. Н. Ш. Лебедева, Е. В. Антина, А. И. Вьюгин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 25.05.98 г.

Методом термогравиметрии изучены физико-химические свойства специфических молекулярных комплексов цинк(II)тетрабензопорфина и цинк(II)тетрабензотетрафенилпорфина с бензолом и пиридином. Показано, что стехиометрия, термическая устойчивость выявленных молекулярных комплексов и энергетические характеристики специфических межмолекулярных взаимодействий цинк(II)порфирин – молекулярный лиганд в значительной степени определяются структурой и ароматичностью порфириновых молекул. Приведены данные термогравиметрического анализа процессов термической деструкции исследованных цинк(II)порфиринов.

Результаты многочисленных исследований в области порфиринов [1] позволили установить, что многие физико- и биохимические процессы протекают с участием металлопорфиринов за счет координационных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, вследствие создания благоприятного окружения взаимодействующих центров с включением в сольватные структуры и псевдосольватные оболочки доноров и акцепторов электронов и протонов. Поэтому одно из современных актуальных направлений в химии порфиринов посвящено изучению способности металлопорфиринов в зависимости от особенностей их молекулярной структуры участвовать в специфических взаимодействиях с различными по природе молекулярными лигандами. Структурное многообразие порфиринов позволяет проследить влияние различных типов замещения на исследуемые свойства, особенно при использовании синтетических симметрично замещенных порфиринов. Несмотря на очевидную значимость информация об условиях образования и физико-химических свойствах молекулярных комплексов как синтетических, так и природных порфиринов представлена в научной литературе весьма скудно [2].

Задача данного исследования заключалась в изучении закономерностей влияния бензозамещения в пиррольных кольцах и мезо-положениях молекулы порфина на способность соответствующих цинк(II)порфиринов к образованию специфических комплексов с ароматическими неполярными (бензол) и электронодонорными (пиридин) молекулами. В качестве объектов исследования были выбраны цинк(II)тетрабензопорфин (ZnTBП) и цинк(II)тетрабензотетрафенилпорфин (ZnTBТФП). Физико-химические свойства выявленных молекулярных комплексов (стехиомет-

рический состав, энергетическая и термическая устойчивости) определены обработкой данных термогравиметрического анализа кристаллосольватов металлопорфиринов (МП) с молекулами растворителя в соответствии с изложенной ранее методикой [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металлопорфирины ZnTBП и ZnTBТФП синтезировали по известным методикам [4] и подвергали хроматографической очистке на оксиде алюминия II степени активности по Брокману (элюент – пиридин). Затем соответствующий цинк(II)порфирин выкристаллизовывали метанолом, и кристаллическое вещество сушили в вакууме при 343–353 К до постоянной массы с целью удаления молекул растворителя. Чистоту образцов металлопорфиринов контролировали по электронным спектрам поглощения, показавшим хорошее соответствие с данными [1, 5], наличие примесей не превышало 0.05%.

Бензол и пиридин марки “ос. ч.” подвергали дополнительному обезвоживанию в соответствии с традиционными методиками [6]. Содержание воды в растворителях контролировали методом Фишера, оно не превышало 0.01%.

Термогравиметрические исследования выполняли на дериватографе 1000 D (МОМ, Венгрия). Образцы кристаллосольватов металлопорфиринов готовили в соответствии с методикой, используемой при рентгеноструктурном исследовании и дифференциальной сканирующей калориметрии и заключающейся в медленной выкристаллизации из насыщенных растворов в соответствующем растворителе при 298–300 К. Кристаллосольват, находящийся в равновесии с насыщен-

Таблица 1. Термоокислительная деструкция цинк(II) порфиринов МП $\rightarrow$ ZnO

МП	t , °C	$t_{\max}$, °C	Δ^T , %	Δ^3 , %
ZnТФП	340–840	520	12.00	12.37
ZnТВП	345–760	520	14.18	14.44
ZnТВТФП	470–690	630	9.27	9.67

Обозначения: $t_{\max}$ – температура максимального экзотермического эффекта, Δ^T и Δ^3 – теоретическое и экспериментальное значения массы остатка.

ным раствором, помещали в платиновый тигель. Навеска образца составляла 50–100 мг. Скорость нагрева образца в неизотермических условиях проведения эксперимента составляла 0.5 К/мин. Обработку термограмм проводили с целью определения состава, термической устойчивости молекулярных комплексов и энергетических характеристик (изменение энтальпии испарения $\Delta_{\text{исп}}H$) межмолекулярных взаимодействий металлопорфирина – молекулярный лиганд, которые рассчитывали по методике, подробно изложенной в [3]. Во всех случаях процесс удаления молекул растворителя из кристаллосольватов Zn(II)порфиринов протекал в две отдельные стадии. На первом этапе величина $\Delta_{\text{исп}}H$ молекул растворителя из сольвата несущественно отличалась от изменения энтальпии при испарении чистого растворителя при соответствующих температурах [7, 8],

что свидетельствовало о разрушении сольватных структур, сформированных за счет универсальных межмолекулярных взаимодействий. Разрушение молекулярных комплексов отражалось в виде отдельных пиков на кривых ДТГ, ДТА при более высоких температурах. Целочисленное значение и четкая воспроизводимость стехиометрического состава, высокие энергетическая и термическая устойчивости выявленных сольватных структур позволяют отнести их к специфическим молекулярным комплексам [8], а не к комплексам внедрения, образованным с участием кристаллической решетки [10].

Корректный анализ дериватограмм кристаллосольватов возможен при условии, что изменения, наблюдаемые на кривых ТГ, ДТГ, ДТА в исследуемых температурных интервалах, не связаны с побочными процессами деструкции макрогетероциклических соединений. Из-за отсутствия в научной литературе сведений о термической устойчивости исследуемых соединений в данной работе были изучены особенности термоокислительной деструкции ZnТФП, ZnТВП и ZnТВТФП. Для этого навеску кристаллического вещества массой 10–50 мг нагревали в атмосфере воздуха со скоростью 5 К/мин. Температуру начала процесса деструкции определяли по резкому изменению угла наклона кривой ДТГ [11] и дополнительно контролировали по электронным спектрам поглощения (ЭСП) растворов образцов, взятых для анализа до и после достижения данной температуры.

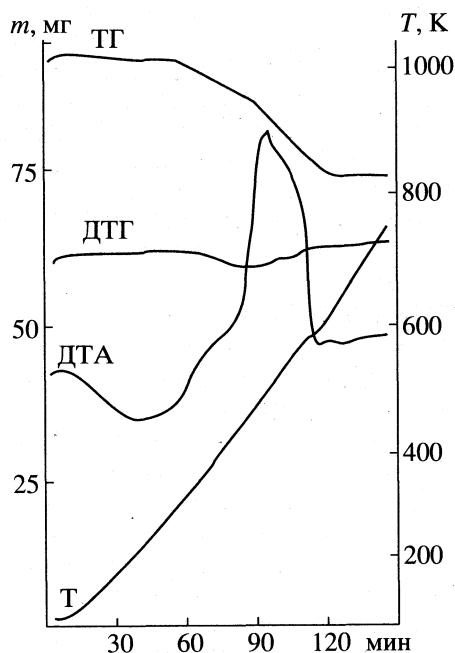


Рис. 1. Дериватограмма ZnТВП: ТГ – термогравиметрия, ДТГ – дифференциальная термогравиметрия, ДТА – дифференциальный термический анализ, Т – температура.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования термоокислительной деструкции цинк(II)порфиринов представлены в табл. 1. Термическая деструкция металлокомплексов порфиринов начинается при температурах выше 340°C и во всех случаях отражается на дериватограммах резкой убылью массы образца (кривые ТГ и ДТГ), сопровождающейся экзотерическим пиком на кривой ДТА (пример дериватограммы представлен на рис. 1). Анализ полученных дериватограмм (табл. 1) позволяет заключить, что, как было показано ранее для подобных соединений [11, 12], процесс деструкции металлопорфиринов протекает в несколько этапов, включающих стадии разрыва макрокольца и окисления до высших оксидов. Термическая устойчивость изученных металлопорфиринов увеличивается в следующем ряду: ZnТФП < ZnТВП < ZnТВТФП. Как свидетельствуют данные [1], в этом же направлении возрастает ароматичность порфиринового макроцикла и π -электронная плотность на связях макрокольца. Так, увеличение термической устойчивости при переходе от цинк(II)тетрафенилпорфина к цинк(II)тетрабензопорфирину, оче-

видно, обусловлено ростом ароматичности порфиринового цикла за счет его расширения вследствие конденсации бензольных колец с пиррольными фрагментами. Введение фенильных колец в *мезо*-положения при переходе от ZnТВП к ZnТВТФП также сопровождается ростом термической устойчивости металлокомплекса, что, по-видимому, связано с увеличением электронной плотности в макроцикле за счет $+I$ -индукционного эффекта фенильных групп. Следует отметить, что вопрос о величине и направленности индукционного эффекта фенильных групп в составе тетрабензотетрафенилпроизводных порфирина до настоящего времени не решен окончательно [1]. Отсутствие единой точки зрения по данному вопросу обусловлено тем, что до сих пор не существует надежной методики определения электронных эффектов функциональных заместителей.

Таким образом, проведенное термогравиметрическое исследование показало, что изученные синтетические цинк(II)порфирины представляют собой стабильные макрогетероциклические системы, термическая устойчивость которых определяется электронным строением порфиринового макроцикла. Высокая термическая устойчивость исследуемых соединений позволила провести термогравиметрический анализ их кристаллосольватов.

На рис. 2, 3 в качестве примера представлены дериватограммы, отражающие процесс разрушения кристаллосольватов ZnТВП с изученными растворителями. Физико-химические свойства выявленных молекулярных комплексов ZnТВП и ZnТВТФП с бензолом и пиридином отражены в табл. 2 совместно с аналогичными результатами для ZnТФП [13].

Анализ полученных данных показал, что изученные металлопорфирины, как и ZnТФП, проявляют способность к образованию специфических комплексов как с бензолом (состава $1 : 2 - \text{МП} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$), так и с пиридином ($\text{МП} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Причем оба типа комплексов обладают достаточно высокой термической устойчивостью и энергетической прочностью, что подтверждает и хорошо объясняет необычные эффекты в ЭСП, обнаруженные ранее [14] для растворов ZnТВП. Авторами работы [14] при изучении влияния бензозамещения и растворителя на ЭСП комплексов порфиринов было обнаружено значительное bathochrome смещение первой полосы поглощения ZnТВП в пиридине и бензоле по сравнению с полосой, наблюдаемой в спектре раствора в ДМСО. Причем, если различие в спектральных данных, полученных для растворов ZnТВП в электронодонорных растворителях, очевидно, обусловлено ростом прочности σ -связи металл $\leftarrow$ электроно-

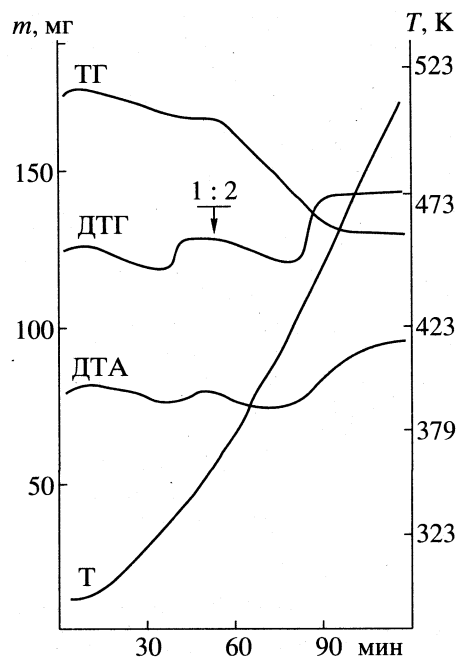


Рис. 2. Дериватограмма кристаллосольвата ZnТВП с бензолом. Обозначения см. рис. 1.

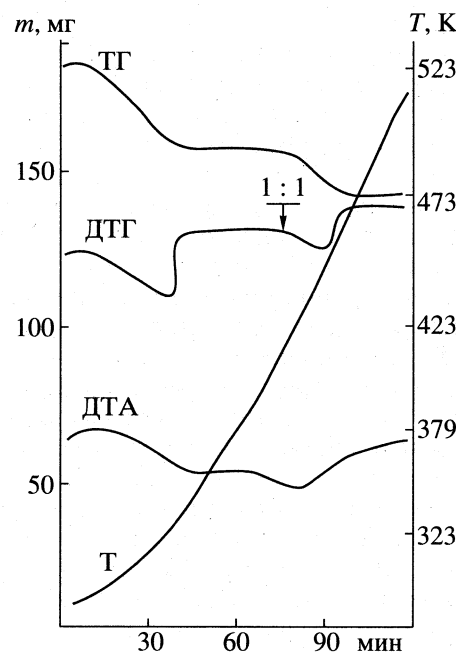


Рис. 3. Дериватограмма кристаллосольвата ZnТВП с пиридином. Обозначения см. рис. 1.

донорный лиганд при замене ДМСО на пиридин, то обнаруженные авторами аналогичные изменения в спектре ZnТВП при переходе от ДМСО к бензолу позволили предположить наличие в бензольных растворах данного металлопорфирина существенных взаимодействий иного типа, чем аксиальная координация. Однако примененный

Таблица 2. Физико-химические характеристики молекулярных комплексов цинк(II)порфиринов с бензолом и пиридином

МП	$t_d, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{исп}}H$	$t_d, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{исп}}H$
	бензол (1 : 2)		пиридин (1 : 1)	
ZnТФП [13]	60	155.0	190	86.4
ZnТВП	76	150.0	150	83.1
Zn ТВТФП	83	141.2	130	73.3

Обозначения: t_d – температура разрушения комплекса; $\Delta_{\text{исп}}H$ – изменение энтальпии при испарении растворителя из кристаллосольвата $\pm 1.5\text{--}2.8$ кДж/моль).

спектральный метод исследования не позволил провести количественную оценку выявленных специфических взаимодействий.

Проведенное исследование позволило отметить некоторые закономерности влияния молекулярной структуры на физико-химические свойства специфических комплексов цинкпорфиринов с бензолом (π – π -типа) и пиридином (аксиального типа). Полученные данные (табл. 2) свидетельствуют о том, что энергетические характеристики межмолекулярного взаимодействия в комплексах ZnП с пиридином и бензолом уменьшаются в следующем ряду металлопорфиринов: ZnТФП > ZnТВП > ZnТВТФП. В этом же направлении термическая устойчивость соответствующих аксиальных комплексов ZnП · C₅H₅N значительно падает, в то время как температуры разрушения π – π -комплексов ZnП · 2C₆H₆ увеличиваются незначительно. Известно [1], что в случае Zn(II)порфиринов энергия донорно-акцепторного взаимодействия с аксиальным лигандом Zn ← Ru определяется величиной остаточного положительного заряда на ионе комплексообразователя, т.е. зависит от прочности σ -связей металл–порфирин и, в конечном итоге, от ароматичности макроцикла и природы электронных эффектов функциональных заместителей. Аналогичные факторы оказывают влияние на энергетические характеристики π – π -комплексов Zn(II) порфиринов с бензолом, в которых, как было показано ранее [15], молекулы ароматического растворителя выполняют роль доноров π -электронной плотности по отношению к π -системе порфиринового макроцикла, выступающего в роли π -акцептора [15]. Выявленные в данной работе закономерности

влияния структурных факторов на способность Zn(II)порфиринов к специфическим взаимодействиям с бензолом и пиридином свидетельствуют об увеличении ароматичности макроцикла при бензозамещении и являются объективным подтверждением сделанного ранее [1] предположения о том, что фенильные заместители в составе тетрабензотетрафенилпорфина проявляют +I-индукционный эффект по отношению к порфириновому макроциклу.

Полученные закономерности могут иметь практическое применение при изучении уникальных спектрально-люминесцентных свойств функциональных производных металлобензопорфиринов, которые, как известно, существенно зависят от природы среды, присутствия электронодонорных и ароматических соединений [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
2. Izzat R.M., Bradshaw J.S., Pawlak K. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 1261.
3. Barannikov B.P., Vyugin A.I., Antina E.V., Krestov G.A. // Thermochem. acta. 1990. V. 169. P. 103.
4. Barret P.A., Linstead R.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1940. Pt. 2. P. 1079.
5. Ehrenberg B., Johnson F.M. // J. Spectrochim. acta. 1982. V. 46A. № 10. P. 1521.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 362 с.
7. Jorgensen W.L., Severance D.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 4768.
8. Перри Дж. Справочник инженера-химика. Л.: Химия, 1969. 640 с.
9. Вебер Э., Фегле Ф., Хильгенфельд Р. и др. Химия комплексов “гость–хозяин”. М.: Мир, 1988. 511 с.
10. Byrn M.P., Curtis C.J., Hsiou Y. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 9480.
11. Badea M., Marinescu D., Segal E. // Thermochem. acta. 1989. V. 149. P. 198.
12. Березин Б.Д., Ениколопан Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 160 с.
13. Вьюгин А.И., Антина Е.В., Крестов Г.А. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 2. С. 385.
14. Караваева Е.Б., Березин Б.Д., Потапова Т.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 32. В. 3. С. 512.
15. Scheidt W.R. // Account. Chem. Res. 1977. V. 10. P. 339.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.03:661.183.8

АДСОРБЦИЯ И КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА ПОРОШКООБРАЗНОМ Fe_2O_3

© 1999 г. Б. А. Лурье, А. В. Михно

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

Поступила в редакцию 03.03.98 г.

Кинетика гетерогенного окисления формальдегида оксидом металла изучена при 160–300°C манометрическим методом по росту давления выделяющихся газов (CO_2 и H_2O) и методом УФ-спектроскопии по исчезновению формальдегида из газовой фазы. Показано, что измеряемая скорость процесса, которая практически не зависит от содержания формальдегида в газе, определяется скоростью термического разрушения образующихся промежуточных относительно прочных поверхностных соединений (формиатной природы). Получаемая информация по кинетике базируется на специально установленных количественных сведениях об адсорбции формальдегида на поверхности порошка. Определена изотерма его адсорбции и ее изменение с температурой. На основании полученных экспериментальных результатов и имеющихся литературных данных о природе поверхностных продуктов рассмотрен механизм реакций, ответственных за наблюдаемые закономерности окисления.

Оксиды металлов переменной валентности выступают активными катализаторами глубокого окисления органических соединений кислородом [1–6]. Механизм их каталитического действия исследовался разносторонне: по изменению электрофизических свойств оксида [1], путем спектрального анализа образующихся поверхностных соединений, изучения их химических превращений (десорбции) при последующем повышении температуры [2], а также через определение основных кинетических закономерностей процесса [3–5]. Количественная информация о кинетике беднее. Обычно она не привязана к содержанию реагента на поверхности, где идет химический процесс, а представляется формально отнесением измеряемой скорости к поверхности оксида металла и концентрации реагента в газовой фазе.

Для неформального (более смыслового) описания кинетики гетерогенного химического превращения, аналогичного классическому подходу, связывающему скорость с концентрацией (содержанием) вещества, желательны количественные сведения по его адсорбции. Здесь важно определение не только и не столько суммарной адсорбции, сколько содержания химически активных форм, отвечающих за наблюдаемую скорость.

Особенности гетерогенного взаимодействия формальдегида с оксидами металлов представляют интерес для многих процессов, начиная с очистки разнообразных газовых выбросов, атмосферных превращений природного газа метана и кончая катализом горения порохов. В значительной степени они изучены качественно по ИК-спектрам поверхностных соединений [2, 7–9]. Количественные сведения по кинетике отсутствуют,

хотя они являются наиболее достоверным критерием истинности обсуждаемых механизмов.

В данной работе такие исследования начаты с рассмотрения поведения формальдегида на порошкообразном $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд}} = 11 \text{ м}^2/\text{г}$). Кинетика процесса изучена двумя методами, контролирующими друг друга: манометрическим, по выделению газообразных продуктов [10, 11], и спектральным, по исчезновению HCHO из газовой фазы [12]. Оба они позволяют перед началом кинетических измерений получать количественную информацию об адсорбции газообразного реагента. Измеряемые скорости расхода формальдегида связываются с изменением содержания реагирующего вещества на поверхности по возможности в той его форме, которая отвечает за величину скорости. Это обеспечивается определением соответствующих формальных порядков реакции по реагентам: с одной стороны, за счет изменения навески оксида металла, а с другой – давления HCHO в газе.

Полученные результаты по кинетике и адсорбции формальдегида сравниваются с превращением на этом же оксиде других органических соединений с большим размером углеродного скелета молекулы: ацетона и этилацетата [11, 13, 14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбцию формальдегида на Fe_2O_3 изучали преимущественно манометрическим методом: в специальном стеклянном приборчике, снабженном компенсационным манометром типа Бурдона [10, 11]. Образец оксида металла для очистки его поверхности от летучих и разлагающихся приме-

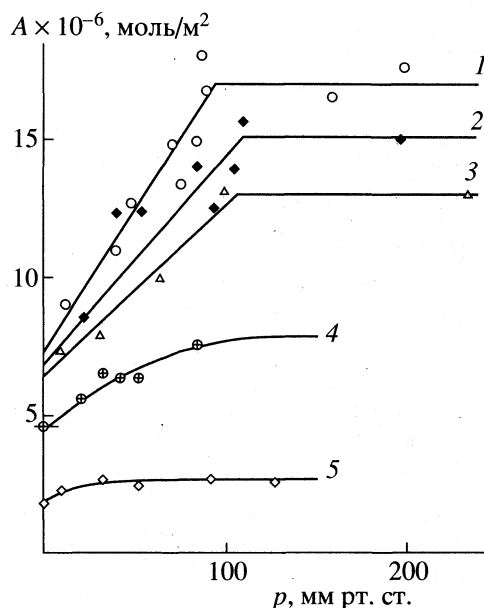


Рис. 1. Изотерма адсорбции формальдегида при 110 (1), 140 (2), 160°C (3), ацетона при 90°C (4) и этилацетата при 90°C (5) на Fe_2O_3 .

сей сначала тренировали вакуумированием при остаточном давлении $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст. и температуре 400°C, затем выдержкой в кислороде и вновь вакуумированием. Продолжительность каждого этапа составляла ~ 1 ч. Тренировку проводили в стеклянных ампулах с тонким дном, которое легко разбивается в нужный момент времени при ударе о специальный боек (встряхиванием) в ходе последующих адсорбционных измерений. По завершении тренировки ампулы запаивали под вакуумом и в таком виде они ожидали дальнейшего использования.

Подготовка опыта в мембранном приборчике включает несколько операций. Сначала в его будущий реакционный сосуд через открытый конец вводится стеклянная ампула с тренированным образцом оксида металла. Затем этот конец запаивается с изготовлением на месте спая стеклянного бойка в виде выступа внутрь сосуда. Мембранный приборчик, снаряженный ампулой, присоединяется к вакуумной установке. В него помещается навеска параформа, как источник формальдегида. Измеряется свободный объем реакционного сосуда по давлению известного количества напускаемого воздуха [10]. Далее он вакуумируется при $p \sim 0.1\text{--}0.01$ мм рт. ст. и приборчик отпаивается от установки. Превращение параформа в газообразный формальдегид проводится перед началом адсорбционных измерений предварительным прогревом сосуда при 180–240°C в течение 10–20 мин. Исходное количество формальдегида, определяемое по давлению, обычно хорошо соответствует взятой навеске параформа.

В одном опыте проводили обычно несколько адсорбционных измерений в диапазоне $t = 110\text{--}160^\circ\text{C}$, когда окисление формальдегида оксидом металла еще неощутимо. Для этого сначала подготовленный мембранный приборчик помещали в термостат на 110°C. Встряхиванием разбивали ампулу внутри его и измеряли снижение давления во времени продолжительностью $\sim 10\text{--}20$ мин. По установившемуся конечному давлению рассчитывали содержание НСНО в газе, а по его разности с исходным количеством находили то, что адсорбируется на поверхности. Вскрытие ампулы требует довольно резкого встряхивания. Его трудно выполнить в ограниченном пространстве термостата, заполненного жидким металлическим сплавом. Поэтому для успеха данной операции приборчик вынимали на короткое время (< 20 с) из термостата на воздух, где он частично остывал. Данное обстоятельство не приводит к существенным ошибкам, так как равновесие адсорбции достигается постепенно. При переносе опыта на более высокую температуру (140, 160°C) наблюдали растянутую во времени ($\sim 10\text{--}15$ мин) десорбцию формальдегида. Медленное установление адсорбционно-десорбционного равновесия есть специфическое свойство НСНО. Оно не характерно для ацетона и этилацетата [11, 13, 14].

По завершении адсорбционных измерений мембранный приборчик помещали на более высокую температуру, где снимали кинетику газобразования, характеризующую окисление НСНО оксидом металла. В этих условиях растянутость во времени адсорбционно-десорбционного процесса может служить препятствием для получения надежных сведений по адсорбции, так как химическая реакция с выделением газов начинается сразу с максимальной скоростью. В конце кинетических опытов газообразные продукты анализировали хроматографически.

Дополнительная информация по адсорбции и кинетике окисления формальдегида на Fe_2O_3 получена в нескольких опытах на специальной стеклянной циркуляционной установке с УФ-спектральным контролем содержания реагентов в газовой фазе [12]. Адсорбция НСНО вследствие его относительно низкого коэффициента экстинкции ($\epsilon_{\text{макс}} = 18$ л/(моль см) при 285 нм) ощутима здесь только при навеске оксида металла ~ 0.8 г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Адсорбция. Исходные экспериментальные данные (табл. 1), на основании которых определяли адсорбцию формальдегида, включают 18 “манометрических” опытов и 7, проведенных на циркуляционной установке. Наибольшее количество измерений выполнено при 110, 140 и 160°C. Обращает на себя внимание существенный разброс результатов. При более высоких температурах адсорбционных измерений меньше. Они имеют еще

Таблица 1. Экспериментальные данные по адсорбции и кинетике химического превращения формальдегида на Fe_2O_3

N	m , г	V , cm^3	$M \times 10^{-5}$, моль	t , $^{\circ}\text{C}$	p , мм рт. ст	$A_{\Sigma} \times 10^6$, моль/ m^2	$(W_0/n_{\text{адс}}) \times 10^3$, моль/(моль с)
1. Манометрический метод							
1	0.50	9.4	3.19	110	0	5.8	
				250			2.9
2	0.50	11.0	2.22	140	0	4.1	
				260			4.8
3	0.51	11.45	0.84	140	0	5.1	
				240			2.1
4	0.49	8.2	2.95	140	0	5.5	
				200			0.21
5	0.49	11.3	3.09	140	0	5.7	
				220			0.89
6	0.50	11.65	3.26	140	0	5.9	
				230			1.87
7	0.49	10.2	5.4	110	12	9.0	
				160	31	7.8	0.0167
8	0.22	10.4	4.6	110	39	12.0	
9	0.34	10.85	6.3	140	40	12.3	
				200	109	6.2	0.061
10	0.21	10.7	4.3	206	56	9.9	0.46
11	0.21	10.1	5.25	110	48	12.7	
				240	78	10.8	1.2
12	0.43	11.0	10.3	110	71	14.8	
				180	150	9.4	0.06
13	0.50	9.7	10.4	110	75	13.4	
				240	192	8.3	1.0
14	0.50	11.5	12.3	110	84	14.9	
				260	175	11.2	2.1
15	0.31	10.9	10.15	110	88	18.0	
				180	145	13.4	0.077
16	0.50	10.85	13.36	110	90	16.7	
				220	163	13.6	1.0
17		9.4	15.4	110	160	16.5	
				180	270	11.6	0.066
18	1.06	10.9	29.6	110	200	17.5	
				240	301		2.5
2. Спектральный метод							
19	0.78	387	23.8	110	9	11.1	–
20	0.78	387	17.6	160	8	7.3	–
21	0.78	387	30.4	240	13.5	8.1	1.24
22	0.78	387	29.6	260	13.5	5.3	5.26
23	0.63	651	71.4	300	22.5	7	37
24	0.63	651	74.9	300	26	3.4	68
25	0.63	651	80.2	300	26.5	5.5	46

Обозначения: m – навеска Fe_2O_3 , V – объем газа, M – исходное количество НСНО , t – температура, p – давление, A_{Σ} – суммарная адсорбция НСНО , $W_0/n_{\text{адс}}$ – скорость процесса.

большой разброс. Результаты, получаемые на циркуляционной установке, не противоречат манометрическим измерениям. Но и здесь разброс значителен. В такой ситуации изотерму адсорб-

ции НСНО проще представить в виде двух прямых, вторая из которых практически параллельна оси абсцисс (рис. 1) и характеризует максимальное заполнение поверхности.

Таблица 2. Основные количественные характеристики адсорбции NO_2 и рассматриваемых органических соединений на Fe_2O_3

$t, ^\circ\text{C}$	$A_{\text{пр}} \times 10^6$	$A_{\text{м}} \times 10^6$	$b, \text{мм}^{-1}$	$A_{\text{м}}b \times 10^7$ МОЛЬ/(М ² ММ)
	МОЛЬ/М ²			
НСНО				
110	7.5	9.5	0.012	1.14
140	7.0	8	0.01	0.8
160	6.5	6.5	0.009	0.585
180		5.5		
Ацетон [10–12]				
40		4.8	0.046	2.21
60		4.1	0.032	1.31
80		3.6	0.022	0.79
90	4.6	3.2	0.016	0.51
Этилацетат [10–12]				
40		0.64	0.094	0.6
60		0.63	0.079	0.42
80		0.37	0.061	0.23
90	2.0	0.28	0.03	0.084

Наблюдаемая общая качественная картина адсорбции НСНО типична для адсорбции большинства других газообразных веществ на поверхности порошкообразных оксидов металлов переменной валентности [11, 13]. Существуют как минимум два вида поверхностных соединений, сильно различающихся по устойчивости и возможности обратной десорбции, которые соответственно называются прочно- и слабосвязанными [15]. Прочные формы образуются практически моментально и необратимо. Это – совсем другие соединения по сравнению с исходным веществом. Они являются продуктами его окисления кислородом оксида металла [2]. Судя по ИК-спектральным исследованиям [2, 6–9], для реакции НСНО с Fe_2O_3 это – форматы. То, что адсорбируется прочно, не удаляется при вакуумировании при комнатной температуре и уходит с поверхности только при высоких температурах в виде CO_2 и H_2O .

Для сравнения с другими объектами количество слабо (обратно) адсорбирующегося НСНО можно удовлетворительно описывать уравнением Ленгмюра

$$A = A_{\text{м}}bP/(1 + bP).$$

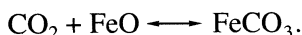
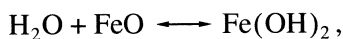
Особенностью адсорбции рассматриваемых органических соединений (формальдегида, ацетона, этилацетата) на Fe_2O_3 [11, 13, 14] является некоторое снижение величины максимального заполнения поверхности ($A_{\text{м}}$) при увеличении температуры (табл. 2, рис. 1). Это может быть вызвано нали-

чием на поверхности нескольких видов обратимо диссоциирующих ассоциатов, отличающихся по термоустойчивости. Зависимость $A_{\text{м}} = A_{\text{сmax}} - A_{\text{пр}}$ от температуры выглядит для НСНО следующим образом: $\lg A_{\text{м}} = -6.2 + 440/T$ [моль/ м^2]. Его адсорбционный коэффициент b рассчитывали по наклону первой ветви изотермы как $b = A/(A_{\text{м}} - A)p$ на основании экспериментальных значений $A_{\text{м}}$ и величины A при относительно низких давлениях (~10–20 мм рт. ст.). Изменение b с температурой (табл. 2) для формальдегида на Fe_2O_3 можно описать выражением: $\lg b = -3.96 + 790/T$ [мм $^{-1}$]. Зависимость количества слабосвязанной поверхностной формы от температуры для рассматриваемых органических соединений иллюстрируется изменением параметра $A_{\text{м}}b$ (табл. 2). Величина энтальпии этого вида адсорбции для них практически одинакова ~6 ккал/моль. Но абсолютная мольная величина адсорбции формальдегида – наибольшая. Ацетон уступает ему в 3 раза, а этилацетат – на порядок.

Количество прочносвязанной поверхностной формы ($A_{\text{пр}}$) формальдегида (табл. 2) не найдено прямыми измерениями. Его оценивали ориентировочно путем экстраполяции имеющейся зависимости $A = f(p)$ на $p = 0$ с учетом изменения параметров слабой адсорбции с температурой, а также имеющихся конкретных экспериментальных данных при повышенных температурах (табл. 1). В результате получили следующее выражение для описания изменения $A_{\text{пр}}$ с температурой: $\lg A_{\text{пр}} = -5.94 + 320/T$ [моль/ м^2]. На прочносвязанную часть НСНО приходится менее 10% от монослоя. Величина $A_{\text{пр}}$ для НСНО почти в 2 раза выше, чем у ацетона (рис. 1) и ~ в 4 раза – по сравнению с этилацетатом.

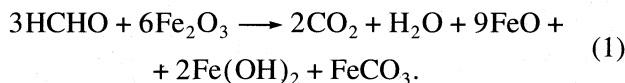
2. Закономерности окисления формальдегида на поверхности Fe_2O_3 . Реакцию изучали преимущественно по газовой выделению в мембранных приборчиках в двух вариантах: в отсутствие НСНО в газовой фазе (при наличии только его прочной поверхностной формы) и при одновременном присутствии газообразного вещества. Первый вариант несет информацию о кинетике термического превращения образующихся прочных поверхностных соединений. Здесь проведено шесть опытов в интервале 200–260 $^\circ\text{C}$ и суммарном содержании вещества на поверхности 4.5–6.5 моль/ м^2 (из расчета на НСНО). Наблюдаемое газообразование идет с постепенно уменьшающейся скоростью (рис. 2). Ее изменение в ходе превращения зависит от температуры. Чем ниже температура, тем выше формальный порядок реакции, тем сильнее наклон линейной зависимости $\lg W$ от $\lg(1 - n/n_0)$. При повышенных температурах (250–260 $^\circ\text{C}$) $\text{tg } \alpha \sim 1.5$, а при 200 $^\circ\text{C}$ $\text{tg } \alpha \sim 3$. Это может быть связано с рос-

том хемосорбции воды и CO_2 оксидом металла с понижением температуры:

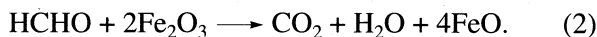


Удельную скорость наблюдаемого процесса окислительного разрушения относительно прочных поверхностных продуктов находили, относя начальную скорость газовой выделению (табл. 1) к количеству прочносвязанной формы: $W_{\text{уд}} = W_0/n_{\text{адс. пр.}}$. Начальную скорость определяли экстраполяцией зависимости $\lg W$ от $\lg(1 - n/n_0)$ на "нулевую" степень превращения. Температурная зависимость удельной скорости (рис. 3) дает величину энергии активации кинетически ведущей стадии ~ 25 ккал/моль.

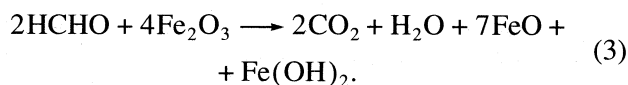
Распад прочных поверхностных соединений в отсутствие НСНО в газовой фазе завершается выделением ~ 1 моля газов на моль исходного вещества (основной продукт — CO_2 , CO нет). Содержание газов, конденсирующихся при охлаждении до комнатной температуры (H_2O), ~ 20 – 35% . Это свидетельствует о том, что окислительно-восстановительное превращение протекает с образованием значительного количества твердых продуктов, с преимущественным накоплением гидроксида металла по сравнению с карбонатом. Его суммарное химическое уравнение можно записать в следующем виде:



Если бы аналогично шло превращение при наличии формальдегида в газе, то давление не должно было бы меняться. В действительности же в этих условиях оно растет (рис. 4) и по порядку величины скорость не отличается от характерной для распада прочной формы, только слегка ниже ее (табл. 1). По-видимому, процесс в данном случае идет сначала по схеме с максимальным газообразованием, для которой $n_{\text{газ}}/n_{\text{НСНО}} = 2$:



Присутствие НСНО в газе может препятствовать хемосорбции CO_2 и воды. Но реальное конечное соотношение $n_{\text{газ}}/n_{\text{НСНО}} \sim 1.5$. Это указывает на то, что химическое превращение завершается практически без накопления карбоната:



Кинетика газообразования при наличии НСНО в газовой фазе исследована в интервале 160 – 260°C . Измеряемая скорость пропорциональна величине поверхности Fe_2O_3 (рис. 4). Если ее относить к суммарному количеству адсорбиро-

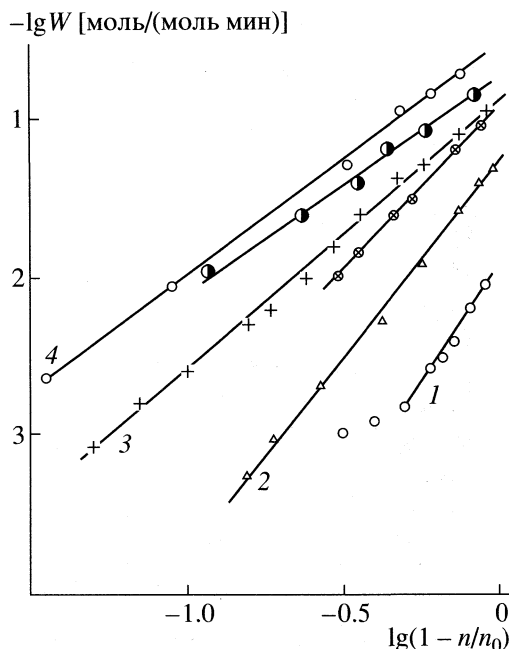


Рис. 2. Изменение скорости термического распада прочноадсорбированной формы НСНО на поверхности Fe_2O_3 по ходу процесса при разных температурах: 1 — 200°C , 2 — 220°C , 3 — 240°C , 4 — 260°C .

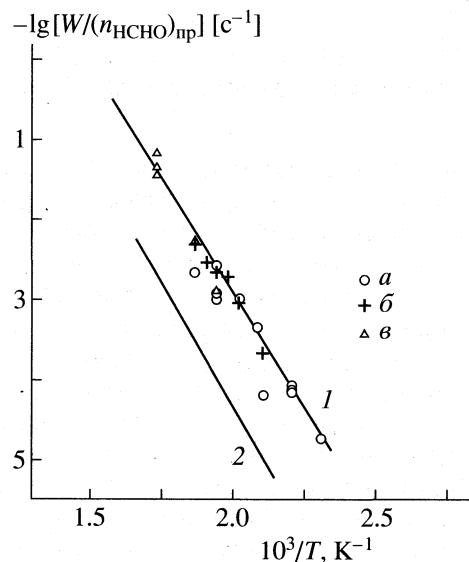


Рис. 3. Температурные зависимости скорости гетерогенного окисления формальдегида оксидом Fe (1), полученная по результатам измерения газовой выделению в присутствии (а) и в отсутствие (б) НСНО в газе, а также по спектральным данным (в), в сравнении с аналогичной зависимостью для ацетона и этилацетата (2).

ванного формальдегида, то величина $W_{\text{уд}}$ несколько снижается с ростом содержания вещества в газе. Значения же удельных скоростей, найденные отнесением к количеству прочносвязанной формы, более близки друг к другу и удовлетворитель-

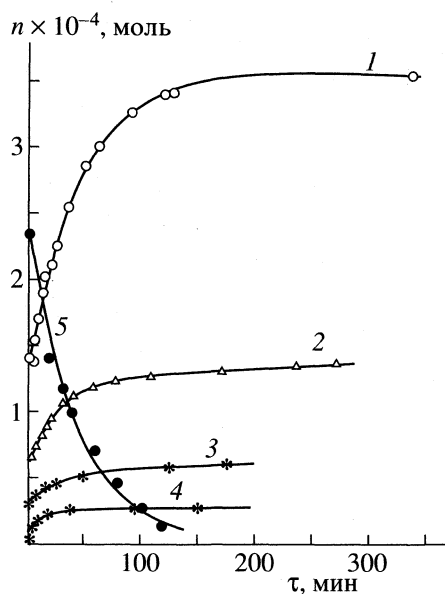


Рис. 4. Кинетические кривые газовыделения при окислении формальдегида оксидом Fe при 240°C и наличии НСНО в газовой фазе при навесках Fe_2O_3 , равных 1 г (1), 0,5 г (2), 0,2 г (3); 4 – в отсутствие НСНО в газе (распад прочноадсорбированной формы); 5 – спектральное измерение кинетики исчезновения НСНО из газовой фазы.

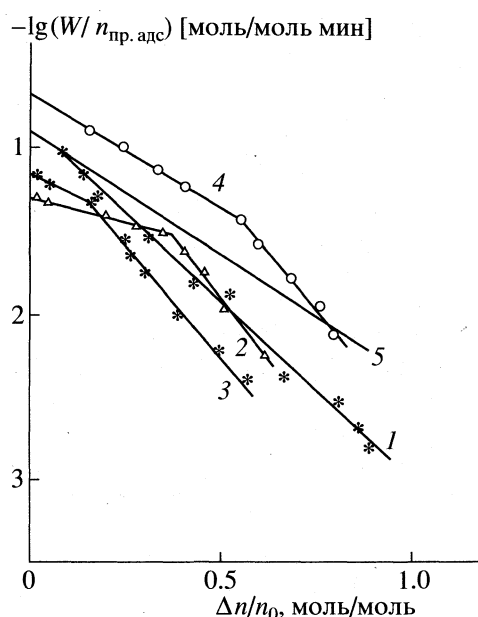


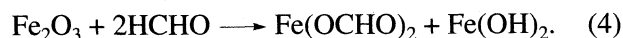
Рис. 5. Изменение скорости в ходе процесса окисления формальдегида оксидом Fe при 240°C: 1, 2, 3 – развитие газовыделения при наличии НСНО в газовой фазе и навесках Fe_2O_3 , равных 1, 0,5 и 0,2 г соответственно; 4 – в отсутствие НСНО в газе; 5 – результаты спектральных измерений.

но согласуются с результатами опытов по термическому распаду только прочноадсорбированного НСНО.

Кинетическая информация по исчезновению формальдегида из газовой фазы, получаемая (240–300°C) на циркуляционной установке (табл. 1), дает удельные скорости превращения ($W_{\text{уд}} = W_0/n_{\text{пр. адс}}$) практически одинаковые (рис. 5) с установленными по газовыделению. При $t = 300^\circ\text{C}$ изменение скорости следует кинетическому закону реакции первого порядка. С каждым новым напуском “свежей порции” НСНО на оксид металла (без специальной тренировки его поверхности) скорость снижается очень слабо, достигая 2-х раз только на 4-м напуске. Таким образом, восстановленная форма оксида металла сохраняет свою химическую активность.

Температурная зависимость скорости окисления формальдегида оксидом железа в интервале температур 160–300°C на основании всех полученных результатов (рис. 3) описывается выражением: $\lg W_{\text{уд}} = 10^{9,3} - 28000/RT$ [моль/(моль с)] (E дана в кал/моль). В этих же условиях ацетон и этилацетат окисляются, как минимум, на порядок величины медленнее, практически с одинаковыми скоростями, изменение которых с температурой характеризуется близким значением энергии активации процесса.

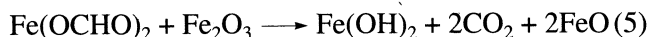
Установленные химические и кинетические закономерности указывают на то, что процесс окисления формальдегида оксидом металла многостадийен, а кинетически ведущей является разрушение относительно прочных поверхностных соединений с выделением газов (CO_2 и H_2O). Вновь появляющиеся при этом активные поверхностные центры принимают новую порцию НСНО. Первичная стадия по форме представляет собой адсорбцию с образованием новых поверхностных соединений, а по сути – окисление НСНО до формиата [7–9, 16] с параллельным восстановлением оксида металла. Ее простейшую схему можно представить в следующем виде:



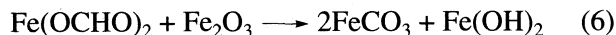
Вода в продуктах здесь отсутствует. Данное превращение – очень быстрое. Его энергия активации близка к нулю. Это обусловлено очень высокой химической активностью валентно ненасыщенных поверхностных кислородных атомов оксида металла.

Следующая стадия – дальнейшее окисление формиата кислородом оксида металла. Она практически неощутима при комнатной температуре. Для нее необходима диффузия атомов кислорода к поверхности и окисляемому продукту. Активными здесь являются ион-радикальные формы O^- и O^{2-} [1, 2, 17, 18]. Химическое превращение на этой стадии начинается с элиминирования фор-

миатного атома Н и формально может развиваться двояко: через прямое декарбоксилирование



и предварительное образование карбоната



с последующим его разрушением



В последнем случае фигурирует еще одна реакция, которая может быть кинетически ведущей – термический распад карбоната. Его появление на поверхности оксида металла при повышенных температурах наблюдали спектрально [8, 18, 19]. Окончательное суждение о ведущей реакции можно сделать после сравнительного анализа кинетики разложения формиата и карбоната на поверхности оксида Fe. Имеющиеся сведения по распаду формиата на Cr_2O_3 с величиной $E \sim 8$ ккал/моль [8], которая, по мнению авторов, характеризует процесс диффузии кислорода из объема оксида к поверхности, кинетически не стыкуются с нашими результатами, где значение E ведущей стадии ~ 28 ккал/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-32318а) и Министерства общего и профессионального образования Российской Федерации по программе “Конверсия”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981.
2. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984.
3. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985.
4. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
5. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наук. думка, 1977.
6. Крылов О.В., Матвишак В.А. // Успехи химии. 1996. Т. 64. № 2. С. 177.
7. Осипова Н.А., Давыдова А.А., Курина Л.Н. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 6. С. 1587.
8. Давыдов А.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1993. Т. 58. № 5–6. С. 456.
9. Давыдов А.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1254.
10. Гольбиндер А.И. Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ. М.: Росвузиздат, 1963.
11. Серегин В.В. Дис. ...канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1988.
12. Лурье Б.А., Михно А.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1611.
13. Лурье Б.А., Серегин В.В., Светлов Б.С. // Тр. 10-го Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Т. 1. Черноголовка, 1989. С. 135.
14. Лурье Б.А., Серегин В.В., Светлов Б.С. // Материалы 9-го Всесоюз. симп. “Горение и взрыв”. Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1989. С. 31.
15. Томас Д., Томас У. Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1969.
16. Давыдова Л.П., Поповский В.В., Булгаков Н.Н., Давыдов А.А. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 5. С. 1162.
17. Шепатько М.Л., Давыдов А.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54. № 3. С. 480.
18. Крылов О.В. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 1. С. 18.
19. Rogov И.А., Давыдов А.А., Серебряков В.Ф., Добрынкин Н.М. // Там же. 1992. Т. 33. № 1. С. 157.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ В АДсорбЦИОННОЙ ФАЗЕ НА ЦЕОЛИТАХ

© 1999 г. Е. А. Устинов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

Поступила в редакцию 14.04.98 г.

На основе модели статистической термодинамики предложен подход к определению внутренней энергии, энтропии и энергии Гельмгольца заданного числа молекул индивидуальных компонентов и их смесей в полости цеолита путем обработки экспериментальных данных по адсорбционному равновесию и дифференциальным теплотам адсорбции одновременно. С помощью сформулированного критерия идеальности бинарной системы в адсорбционной фазе применительно к отдельной полости цеолита определены избыточные значения термодинамических функций, связанные с неоднородностью адсорбционного поля.

Закономерности многокомпонентной равновесной адсорбции имеют большое значение при инженерном расчете различных адсорбционных процессов в экологии, химической, нефтехимической промышленности и многих других областях. В частности, очистка газовых выбросов от органических растворителей, разделение природного газа в движущемся слое, разделение воздуха на азот и кислород методом PSA (pressure swing adsorption) всегда происходит в многокомпонентных системах. Модели равновесной адсорбции смесей входят в уравнения кинетики (как предельный случай) и необходимы для корректной формулировки уравнения теплового баланса. Последнее обусловлено связью теплот адсорбции с равновесием уравнением Клапейрона.

Из известных в настоящее время теорий многокомпонентной равновесной адсорбции можно выделить несколько групп. 1) Теории идеального адсорбционного раствора (IAS), в которых закон Рауля постулируется на какой-либо линии постоянного значения функции состояния [1–4]. Из них наибольшее применение получила модель Майерса и Праусница [1]. 2) Вакансионные модели, использующие представление об адсорбционной фазе как растворе молекул адсорбтива в вакансиях [5–8]. 3) Стехиометрическая теория, рассматривающая адсорбент, как компонент адсорбционного раствора и опирающаяся на аппарат термодинамики химических реакций присоединения или обмена [9, 10]. 4) Модель неоднородного адсорбционного пространства в конденсационном приближении [11–13]. 5) Статистические модели для цеолитов, основанные на представлении об адсорбенте как большом каноническом ансамбле [14, 15]. Применительно к цеолитам статистические модели, видимо, являются предпочтительными

ми при условии, что для определения термодинамических функций адсорбата в отдельных подсистемах (полостях) не привлекается дополнительных гипотез (таких, как аналогия с ван-дер-ваальсовым газом в модели Рутвена [14, 15]).

В опубликованной недавно серии работ [16–18] приведены экспериментальные данные по одновременному измерению изотерм и дифференциальных теплот адсорбции как индивидуальных компонентов, так и их смесей на цеолитах. Известно, что дифференциальные теплоты адсорбции, определенные из семейства изотерм очень чувствительны к погрешностям эксперимента, особенно в области, близкой к предельному заполнению. Использование результатов прямых калориметрических измерений наряду с равновесными данными резко повышает надежность информации о состоянии адсорбционной фазы. В настоящем сообщении обсуждаются теоретические предпосылки для определения термодинамических функций агрегата из нескольких молекул одного вещества или смеси двух веществ в отдельной полости цеолита на основе обработки экспериментальных исследований адсорбционного равновесия и теплот адсорбции одновременно. Предложен также критерий идеальности бинарной смеси, поскольку в существующих теориях многокомпонентной адсорбции нет единого представления об идеальном адсорбционном растворе.

РАВНОВЕСНАЯ АДсорбЦИЯ ИНДИВИДУАЛЬНОГО КОМПОНЕНТА

Применительно к адсорбции индивидуального компонента цеолитом основные уравнения сформулированы В.А. Бакаевым [19]. Автор использовал предположение о статистической независимо-

сти полостей цеолита, как открытых подсистем, образующих большой канонический ансамбль. При этом распределение по кинетической энергии было безразлично, а существенным являлось распределение вероятности по числу молекул, находящихся в отдельной полости. Рассмотрим математический аппарат более подробно.

Величина сорбции может быть определена как произведение среднего числа молекул на число полостей в единице массы адсорбента. Уравнение адсорбционного равновесия в этом случае можно записать в следующем виде:

$$a = a_0 \xi^{-1} \sum_i i \exp\left(\frac{i\mu - N_A F_i}{RT}\right), \quad (1)$$

$$\xi = \Xi^{1/M} = \sum_i \exp\left(\frac{i\mu - N_A F_i}{RT}\right).$$

Здесь a – величина сорбции, моль/кг, a_0 – число полостей в единице массы цеолита, деленное на число Авогадро N_A , моль/кг, Ξ – большая статистическая сумма; ξ – большая статистическая сумма, отнесенная к одной полости; $M = a_0 N_A$ – число полостей в единице массы цеолита; μ – химический потенциал, кДж/моль; F_i – энергия Гельмгольца i молекул в полости, кДж; T – температура, К; $R = 0.00831$ кДж/(моль К). Полагая адсорбтив идеальным газом, для химического потенциала можно записать

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln p,$$

где $\mu^\circ(T)$ – стандартный химический потенциал; p – давление, Па.

Энергия Гельмгольца F_i связана со статистической суммой Q_i следующим соотношением:

$$F_i = -k_B T \ln Q_i, \quad (2)$$

где k_B – константа Больцмана. Статистическая сумма Q_i является характеристикой канонического ансамбля, в котором каждая подсистема содержит ровно i молекул. Поскольку распределение по кинетической и потенциальной энергии независимо, то Q_i можно представить как произведение $Q_i^{\text{kin}} Q_i^{\text{pot}}$. Физический смысл Q_i^{pot} раскрывается следующим образом. Предположим, что функция f_i распределения i молекул в полости по потенциальной энергии непрерывна. Тогда

$$Q_i^{\text{pot}} = \int f_i \exp(-U_i'/k_B T) dU_i'. \quad (3)$$

Здесь U_i' – потенциальная энергия i молекул в отдельной полости цеолита, являющаяся случайной величиной. Теперь можно определить среднюю по

каноническому ансамблю потенциальную энергию в следующем виде:

$$U_i^{\text{pot}} = (Q_i^{\text{pot}})^{-1} \int f_i U_i' \exp(-U_i'/k_B T) dU_i' = k_B T^2 (d \ln Q_i^{\text{pot}} / dT). \quad (4)$$

При неограниченном возрастании температуры Q_i^{pot} стремится к единице, а $k_B T \ln Q_i^{\text{pot}}$ – к нулю. Если принять, что адсорбционная фаза при очень высокой температуре ведет себя как идеальный газ, т.е. $a = p M v_0 / RT$ (v_0 – объем полости), то это приводит к условию

$$F_i = k_B T \ln Q_i^{\text{kin}} = k_B T \ln(i!) + i k_B T \ln(k_B T / v_0) + i \mu^\circ(T) / N_A, \quad T \rightarrow \infty.$$

Тогда в общем случае для энергии Гельмгольца можно записать

$$F_i = i \mu^\circ(T) / N_A + k_B T \ln(i!) + i k_B T \ln(k_B T / v_0) - k_B T \ln Q_i^{\text{pot}}. \quad (5)$$

Для упрощения дальнейших преобразований в качестве первого приближения примем, что функция распределения f_i не зависит от температуры и имеет вид гауссовой кривой:

$$f_i = (1/(2\pi))^{1/2} \delta_i \exp[-(U_i' - U_i^0)^2 / 2\delta_i^2]. \quad (6)$$

Здесь U_i^0 – потенциальная энергия в максимуме кривой распределения; δ_i^2 – дисперсия функции распределения. В этом случае, в соответствии с выражениями (3), (4), получим

$$k_B T \ln Q_i^{\text{pot}} = -U_i^0 + \delta_i^2 / 2k_B T, \quad (7)$$

$$U_i^{\text{pot}} = U_i^0 - \delta_i^2 / k_B T.$$

Подставив первое из этих равенств в формулу (5), выражение для энергии Гельмгольца можно записать в следующем виде:

$$F_i = i \mu^\circ(T) / N_A + k_B T \ln(i!) + i k_B T \ln(k_B T / v_0) + U_i^0 - \delta_i^2 / (2k_B T). \quad (8)$$

Выражение для полной энергии U_i (среднее по каноническому ансамблю) i молекул следует из уравнения Гиббса–Гельмгольца:

$$U_i = F_i - T dF_i / dT. \quad (9)$$

В предположении о независимости теплоемкости адсорбтива в газовой фазе от температуры, для стандартного химического потенциала справедливо соотношение

$$\mu^\circ(T) - T d\mu^\circ(T) / dT = C_p T,$$

где C_p – теплоемкость при постоянном давлении (кДж/моль К)). Тогда, подставив выражение для энергии Гельмгольца из (8) в уравнение Гиббса–Гельмгольца, найдем

$$U_i = i(C_V/N_A)T + U_i^0 - \delta_i^2/(k_B T). \quad (10)$$

Здесь $C_V = C_p - R$ – мольная теплоемкость при постоянном объеме (кДж/(моль К)).

При известных значениях энергии Гельмгольца и внутренней энергии можно определить и энтропию, используя простое соотношение:

$$S_i = (U_i - F_i)/T. \quad (11)$$

Таким образом, найдены выражения для энергии Гельмгольца, внутренней энергии и энтропии (уравнения (8), (10) и (11) соответственно) для агрегата из i молекул в полости цеолита. Ввиду малой величины i (обычно в пределах двух десятков), упомянутые термодинамические функции относятся к микроскопической системе. По этой причине нельзя определить энергию Гиббса, поскольку в ее выражение входит давление, являющееся макроскопической величиной. В то же время не составляет труда найти все термодинамические функции для адсорбционной фазы, как макроскопической системы. В частности, энергию Гельмгольца можно определить интегрированием химического потенциала по величине сорбции при постоянной температуре. Определенная таким путем величина энергии Гельмгольца, отнесенная к одной полости, равна

$$F = \mu(a/a_0) - k_B T \ln \xi. \quad (12)$$

Это выражение можно переписать и в другой форме

$$F = \sum_i \omega_i F_i - TS', \quad S' = -k_B \sum_i \omega_i \ln \omega_i. \quad (13)$$

Здесь ω_i – вероятность того, что в отдельной полости находится i молекул:

$$\omega_i = \xi^{-1} \exp\left(\frac{i\mu - N_A F_i}{RT}\right). \quad (14)$$

Как видно из первого выражения (13), энергия Гельмгольца, приходящаяся на одну полость, не равна среднему по большому каноническому ансамблю. Это вызвано возрастанием энтропии на величину S' , которая связана с неопределенностью информации о числе молекул в отдельной полости. Что касается внутренней энергии, приходящейся на полость, то она равна среднему по ансамблю. Можно также определить термодинамические функции при условии, что в одной полости в среднем находится точно i молекул. Однако ни одна из этих функций не будет равна F_i , U_i или S_i . В этом проявляется коренное различие термо-

динамических функций, определенных для микроскопической системы (полости цеолита) и для всей адсорбционной фазы как макроскопической системы. Следовательно, чисто феноменологическое исследование без учета объема микропоры и числа помещающихся в ней молекул приведет к искажению информации об истинном состоянии адсорбированного вещества.

При анализе результатов обработки экспериментальных данных можно перейти к удельным термодинамическим функциям, отнесенным к одному молю адсорбтива. В качестве стандартного значения удельной энергии Гельмгольца удобно принять величину $\mu^\circ(T)$, а для удельной внутренней энергии – значение удельной энергии моля адсорбтива в газовой фазе $C_V T$, где C_V – мольная теплоемкость газовой фазы. Тогда стандартное значение удельной энтропии будет равно $C_V - \mu^\circ(T)/T$. В этом случае окончательно для термодинамических функций можно записать

$$\begin{aligned} \Delta \bar{F}_i &= RT i^{-1} \ln(i!) + RT \ln(k_B T/v_0) + \\ &\quad + \bar{U}_i^0 - i\bar{\delta}_i^2/(2RT), \\ \Delta \bar{U}_i &= \bar{U}_i^0 - i\bar{\delta}_i^2/(RT), \\ \Delta \bar{S}_i &= -RT i^{-1} \ln(i!) - RT \ln(k_B T/v_0) - \\ &\quad - i\bar{\delta}_i^2/(2RT^2). \end{aligned} \quad (15)$$

С учетом введенных обозначений уравнение адсорбционного равновесия для индивидуального компонента можно переписать в следующем виде:

$$a = a_0 \times$$

$$\times \left[\sum_i i p^i \exp(-i\Delta \bar{F}_i/RT) / \sum_i p^i \exp(-i\Delta \bar{F}_i/RT) \right]. \quad (16)$$

Выражение для дифференциальной теплоты сорбции следует из уравнения Клапейрона:

$$q_{st} = RT^2 (\partial \ln p / \partial T)_a. \quad (17)$$

Уравнение Гиббса–Гельмгольца (9) и система уравнений (16), (17) приводят к следующему выражению:

$$\begin{aligned} q_{st} &= RT - \left[\sum_i i(i - a/a_0) \Delta \bar{U}_i p^i \times \right. \\ &\quad \left. \times \exp(-i\Delta \bar{F}_i/RT) / \sum_i i(i - a/a_0) p^i \exp(-i\Delta \bar{F}_i/RT) \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Зависимость величин $\bar{U}_i^0$ и $\bar{\delta}_i$ от числа молекул в полости можно аппроксимировать полиномами по степеням i . Тогда задача сводится к на-

хождению коэффициентов этих полиномов методом наименьших квадратов путем минимизации, например, такого функционала

$$\sum_{n=1}^m [(\ln p_n - \ln p_n^{\text{exp}})^2 + (\ln q_n - \ln q_n^{\text{exp}})^2].$$

Здесь n – номер экспериментальной точки; верхний индекс “exp” обозначает, что значение переменной является экспериментальной величиной.

РАВНОВЕСНАЯ АДСОРБЦИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

В случае бинарной адсорбции уравнения адсорбционного равновесия примут следующий вид:

$$a_1 = a_0 \sum_i \sum_j i \omega_{i,j}, \quad a_2 = a_0 \sum_i \sum_j j \omega_{i,j},$$

$$\xi = \sum_i \sum_j p_1^i p_2^j \exp[-(i+j)\Delta\bar{F}_{i,j}/RT], \quad (19)$$

$$\omega_{i,j} = \xi^{-1} p_1^i p_2^j \exp[-(i+j)\Delta\bar{F}_{i,j}/RT].$$

В приведенных выражениях индексы 1 или 2 обозначают номер компонента смеси; i, j – число молекул в полости соответственно 1-го и 2-го компонента. $\omega_{i,j}$ – вероятность того, что в полости находится i молекул 1-го компонента и j молекул 2-го компонента. Верхние пределы суммирования выбираются из условия, что общий объем $i+j$ молекул не превышает объема полости.

Изменение энергии Гельмгольца совокупности i и j молекул в одной и той же полости определим следующим образом:

$$\Delta\bar{F}_{i,j} = \frac{1}{i+j} \times \times \left[i\Delta\bar{F}_{i+j,0} + j\Delta\bar{F}_{0,i+j} - RT \ln \frac{(i+j)!}{i!j!} \right] + \bar{F}_{i,j}^E. \quad (20)$$

Здесь $\bar{F}_{i,j}^E$ – избыточная удельная энергия Гельмгольца. Для идеальной смеси избыточная энергия равна нулю, и величину $\Delta\bar{F}_{i,j}$ можно рассчитать по уравнению (20) на основе информации об индивидуальной адсорбции. Такая форма представления $\Delta\bar{F}_{i,j}$ выбрана с тем, чтобы обеспечить предельный переход к макросистемам, когда i и j становятся очень большими. Действительно, используя формулу Стирлинга и перейдя

к удельным значениям для энергии Гельмгольца, получим:

$$\Delta\bar{F} = x_1 \Delta\bar{F}_1^0 + x_2 \Delta\bar{F}_2^0 + x_1 k_B T \ln x_1 + + x_2 k_B T \ln x_2 + \bar{F}^E. \quad (21)$$

Здесь опущены двойные индексы, поскольку удельные величины не являются экстенсивными; $x_1 = i/(i+j)$, $x_2 = j/(i+j)$ – молярные доли компонентов раствора. Верхний индекс “0” означает, что переменная относится к индивидуальному компоненту ($\Delta\bar{F} \equiv \Delta\bar{F}_{i,j}$, $\Delta\bar{F}_1^0 \equiv \Delta\bar{F}_{i+j,0}$, $\Delta\bar{F}_2^0 \equiv \Delta\bar{F}_{0,i+j}$). Если избыточная энергия Гельмгольца равна нулю, то выражение (21) переходит в обычное уравнение для идеального раствора, для которого выполняется закон Рауля. Кроме того, именно форма выражения (20) при некоторых дополнительных условиях обеспечивает выполнение закона Рауля для адсорбционного раствора на линиях постоянного давления (spreading pressure), как того требует теория идеального адсорбционного раствора Майерса и Праусница.

Для изменения удельной внутренней энергии смеси i молекул 1-го компонента и j молекул 2-го компонента в одной полости можно записать следующее выражение:

$$\Delta\bar{U}_{i,j} = \frac{i}{i+j} \Delta\bar{U}_{i+j,0} + \frac{j}{i+j} \Delta\bar{U}_{0,i+j} + \bar{U}_{i,j}^E. \quad (22)$$

Наконец, изменение энтропии выразится соотношениями

$$T\Delta\bar{S}_{i,j} = \Delta\bar{U}_{i,j} - \Delta\bar{F}_{i,j}, \quad (23)$$

$$T\bar{S}_{i,j}^E = \bar{U}_{i,j}^E - \bar{F}_{i,j}^E.$$

При адсорбции бинарной смеси дифференциал интегральной теплоты сорбции Q можно выразить через ее частные производные

$$dQ = q_1 da_1 + q_2 da_2,$$

q_1 – это дифференциальная теплота сорбции 1-го компонента при постоянной величине сорбции 2-го, а q_2 – дифференциальная теплота сорбции 2-го компонента при постоянном содержании 1-го. Уравнения Клапейрона в этом случае можно записать в следующем виде:

$$q_1 = RT^2 (\partial \ln p_1 / \partial T)_{a_1 a_2}, \quad (24)$$

$$q_2 = RT^2 (\partial \ln p_2 / \partial T)_{a_1 a_2}.$$

Выражения в явной форме можно теперь найти с помощью уравнений (19), подстановка которых в

(24) приводит к системе двух алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} \varphi_{1,1}(q_1 - RT) + \varphi_{1,2}(q_2 - RT) = \\ = - \sum_i \sum_j (i+j)(i - a_1/a_0) \Delta \bar{U}_{i,j} \omega_{i,j}, \\ \varphi_{2,1}(q_1 - RT) + \varphi_{2,2}(q_2 - RT) = \\ = - \sum_i \sum_j (i+j)(j - a_2/a_0) \Delta \bar{U}_{i,j} \omega_{i,j}. \end{aligned} \quad (25)$$

В этих уравнениях использованы следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \varphi_{1,1} &= \sum_i \sum_j i(i - a_1/a_0) \omega_{i,j}, \\ \varphi_{1,2} &= \sum_i \sum_j i(j - a_2/a_0) \omega_{i,j}, \\ \varphi_{2,1} &= \sum_i \sum_j j(i - a_1/a_0) \omega_{i,j}, \\ \varphi_{2,2} &= \sum_i \sum_j j(j - a_2/a_0) \omega_{i,j}. \end{aligned} \quad (26)$$

Избыточные величины какой-либо пары термодинамических функций, например, внутренней энергии и энтропии можно аппроксимировать уравнением регрессии. Задача сводится к нахождению коэффициентов уравнения регрессии минимизацией суммы квадратов отклонений расчетных значений парциальных давлений и дифференциальных теплот адсорбции одновременно.

Таким образом, сформулирована статистическая модель адсорбции индивидуальных веществ и их бинарных смесей на цеолитах, ориентированная не на предсказание поведения адсорбционного раствора, а на исследование состояния адсорбированных веществ на микроуровне путем обработки экспериментальных данных, включающих как равновесные соотношения парциальных давлений и величин сорбции, так и теплоты сорбции. Получены выражения для всех термодинамических функций, относящихся к отдельной полости. Такие введенные в модель понятия, как средняя потенциальная энергия адсорбированной молекулы в полости и дисперсия функции распределения молекулярного агрегата по потенциальной энергии позволяют выявить дополнительную информацию о механизме взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом и с адсорбентом. В частности, дисперсия функции распределения в определенной степени отражает неоднородность

адсорбционного поля внутри отдельной полости цеолита. Анализируя адсорбцию одного и того же вещества на различных цеолитах или катион-замещенных формах одного и того же цеолита, можно, в принципе, выявить вклад катионов во взаимодействие адсорбент – адсорбат и закономерности изменения вблизи них адсорбционного потенциала. Неоднородность адсорбционного поля обязательно должна проявляться и при адсорбции бинарных смесей. В результате различного взаимодействия с этим полем молекул разных компонентов происходит их перераспределение, при котором уменьшается внутренняя энергия и энтропия. Адсорбционный раствор становится неидеальным, а избыточные термодинамические функции при этом отрицательны. Поэтому определение избыточных термодинамических функций непосредственно из экспериментальных данных представляет существенный теоретический интерес. В следующих сообщениях будут обсуждены результаты использования предложенной модели к некоторым однокомпонентным и бинарным системам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myers A.L., Prausnitz J.M. // *AIChE J.* 1965. V. 11. P. 121.
2. Grant R.J., Manes M. // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1966. V. 5. P. 490.
3. Kidney A.J., Myers A.L. // *AIChE J.* 1966. V. 12. P. 981.
4. Sircar S., Myers A.L. // *Chem. Eng. Sci.* 1973. V. 28. P. 489.
5. Беринг Б.П., Серпинский В.В., Якубов Т.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 727.
6. Якубов Т.С., Беринг Б.П., Серпинский В.В. // Там же. 1977. С. 991.
7. Suwanayuen S., Danner R.P. // *AIChE J.* 1980. V. 26. P. 68.
8. Suwanayuen S., Danner R.P. // *Ibid.* 1980. V. 26. P. 73.
9. Толмачев А.М. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 4. С. 1050.
10. Толмачев А.М. // Адсорбция в микропорах. М., Наука, 1983. С. 26–45.
11. Устинов Е.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 8. С. 2103.
12. Устинов Е.А. // Там же. 1988. Т. 62. № 6. С. 1441.
13. Устинов Е.А. // Там же. 1997. Т. 71. № 7. С. 1296.
14. Ruthven D.M., Loughlin K.F., Holbarow K.A. // *Chem. Eng. Sci.* 1973. V. 28. P. 701.
15. Ruthven D.M. // *AIChE J.* 1976. V. 22. P. 753.
16. Dunne J.A., Mariwala R., Rao M. et al. // *Langmuir.* 1996. V. 12. P. 5888.
17. Dunne J.A., Rao M., Sircar S. et al. // *Ibid.* 1996. V. 12. P. 5896.
18. Dunne J.A., Rao M., Sircar S. et al. // *Ibid.* 1997. V. 13. P. 4333.
19. Бакаев В.А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. № 2. С. 369.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 514.1:547.5

НЕОБМЕННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ТИРОЗИНА И ТРИПТОФАНА АНИОНИТОМ АВ-17-2П

© 1999 г. О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 21.04.98 г.

Исследовано необменное поглощение солянокислых растворов тирозина и триптофана анионом АВ-17-2П в СI-форме при 293 и 343 К. Установлено, что соляная кислота и аминокислоты сорбируются ионом совместно с образованием ионных пар при участии молекул воды. Показано, что распределение аминокислот в системе анионит–раствор определяется их способностью к образованию межмолекулярных комплексов в фазе ионообменника. Обнаружено, что повышение температуры улучшает сорбцию HCl и тирозина, но уменьшает поглощение триптофана, это обусловливается изменением кислотно-основных свойств боковых радикалов исследуемых аминокислот.

Распределение веществ между внешним раствором и фазой смолы возможно не только в результате ионообменного процесса, но и необменного поглощения. Ионному обмену посвящено огромное количество научных исследований и публикаций, в то время как необменное поглощение веществ изучено значительно меньше. Необменная сорбция электролитов ионитами гораздо эффективнее протекает из смешанных водно-органических сред за счет взаимодействий радикалов органического компонента с матрицей смолы. Это явление изучено рядом авторов [1–3]. В литературе описывается молекулярная сорбция органических кислот из водных сред ионитами и отмечается повышенное сродство ионообменных смол к этим веществам [4, 5], однако участие аминокислот в подобных процессах практически не рассматривается.

В данной работе изучено необменное поглощение солянокислых растворов тирозина и триптофана высокоосновным макропористым анионом АВ-17-2П в СI-форме с целью установления закономерностей поглощения исследуемых аминокислот сорбентом при 293 и 343 К.

Сорбцию проводили в динамических условиях: через колонку, содержащую 3 г смолы (высота слоя 12 см), пропускали солянокислые растворы аминокислот ($c_{\text{ак}}^0 = 0.009$ моль/л, $c_{\text{HCl}}^0 = 0.1$ моль/л) со скоростью 2 мл/мин до выравнивания концентраций на входе и выходе из колонки; собираемые фракции (50 мл) анализировали на содержание исходных веществ (HCl – титриметрически, аминокислоты – спектрофотометрически при $\lambda = 275$ и 279 нм для тирозина и триптофана соответственно); погрешность определения не превышала 0.5%.

Рассматривая сорбцию солянокислых растворов аминокислот анионом АВ-17-2П в СI-фор-

ме, необходимо отметить, что в системе присутствует один тип противоионов (Cl^-) и два типа коионов (H^+ и катион аминокислоты, который образуется при $\text{pH} < \text{pI}$), что полностью исключает ионный обмен (I – ионная сила). Поэтому вышеупомянутую систему можно рассматривать с позиции одновременной сорбции сильного (HCl) и слабого (аминокислота) электролитов.

Распределение электролита между фазой раствора и сорбента описывается теорией Доннана, согласно которой количество поглощенного электролита определяется природой сорбата и сорбента [6].

Сильные и слабые электролиты по-разному поглощаются ионитами, однако особенности строения исследуемых сорбатов приводят к их совместному и взаимозначимому поглощению анионом. Аномально высокое поглощение соляной кислоты анионитами по сравнению с ее солями и другими кислотами исследовано в работе [7] и объясняется возможностью образования ассоциатов HCl_2^- в фазе смолы. Особенностью аминокислот ароматического строения является способность к специфическому взаимодействию с матрицей смолы и образованию межмолекулярных комплексов аминокислота–вода–аминокислота [8].

Для рассматриваемых веществ характерно увеличение поглощения их смолой при росте концентраций во внешнем растворе (рис. 1). Концентрация HCl в исследуемых растворах значительно превышает концентрацию аминокислоты. Это приводит к аналогичному соотношению компонентов в сорбенте.

При необменном поглощении HCl и аминокислот в фазе сорбента будут действовать силы как электрической, так и специфической природы. Для сильных электролитов определяющим явля-

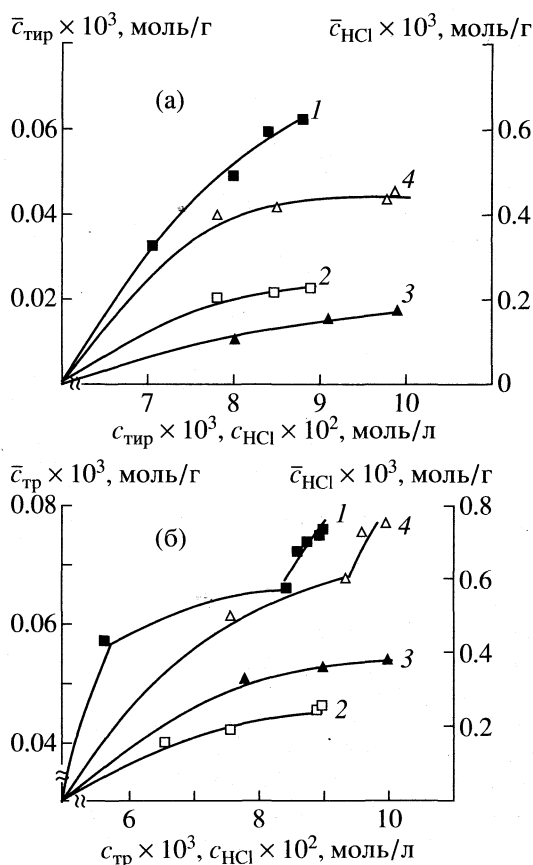


Рис. 1. Распределение тирозина (а) и триптофана (б) между фазами сорбента и раствора: 1, 2 – аминокислота, 3, 4 – HCl; 1, 3 – 293, 2, 4 – 343 К.

ется электростатическое взаимодействие ионов в фазе ионита. В исследуемой системе для соблюдения принципа электронейтральности необходимо говорить о ионных парах “функциональная группа–противоион” и “противоион–коион”, которые образуются с участием молекул растворителя (воды).

Для слабых органических электролитов, помимо описанного электростатического взаимодействия, характерно гидрофобное взаимодействие с матрицей смолы (лондоновские силы), сорбат–сорбатное взаимодействие за счет водородных связей между растворителем и веществом, при котором роль воды значительно возрастает. Сила водородных связей в этом случае определяет возможность закрепления сорбата в смоле.

Количественно распределение вещества между фазой раствора и сорбента характеризуется коэффициентом распределения

$$k = \bar{c}/c.$$

Здесь $\bar{c}$ – концентрация вещества в фазе смолы (рассчитанная на объем набухшего ионита,

моль/л), c – концентрация вещества в равновесном растворе (моль/л) [6].

На рис. 2 представлены коэффициенты распределения аминокислот и соляной кислоты в исследуемых системах. Стандартное отклонение полученных результатов не превышает 0.05, что свидетельствует о достоверности полученных кривых. Коэффициенты распределения электролитов в основном превышают единицу; кроме того, их значения выше для аминокислот, чем для HCl, это является признаком большей селективности ионообменника к аминокислоте.

По виду зависимости коэффициентов распределения от концентрации внешнего раствора можно судить о механизме поглощения. Так, по-видимому, в случае сорбции триптофана существуют две стадии: необменное поглощение, компенсирующее потенциал на границе фаз, и молекулярная сорбция за счет гидрофобного и ассоциативного взаимодействия. В случае сорбции тирозина при 293 К поглощение электролита незначительно, а при 343 К постадийный механизм сорбции не наблюдается (отсутствие излома на кривой).

Повышение температуры приводит к увеличению общего количества сорбированного электролита. Это, в основном, определяется количеством поглощенной HCl, так как концентрации ее во внешнем и соответственно внутреннем растворе, как указывалось выше, значительно превышают концентрации аминокислоты. Температурный эффект при сорбции электролита связан с тем, что при росте температуры усиливается, хоть и незначительно, диссоциация функциональных групп сорбента и происходит деформация матрицы ионита, а именно набухание зерна и увеличение пор [9], это благоприятно сказывается на сорбции вещества.

Поглощение аминокислот при повышенной температуре отличается от поведения HCl и друг от друга. Это связано с индивидуальными особенностями строения и способом закрепления аминокислот в сорбенте. Так, при 343 К количество сорбированного триптофана уменьшается по сравнению с 293 К. Это объясняется тем, что при увеличении температуры происходит разрыхление структуры воды и ослабление водородных связей в сорбенте, за счет которых закрепляется сорбат. Кроме того, происходит ослабление кислотно-основных свойств бокового радикала аминокислоты [9]. Энергии водородных связей рассчитаны из ИК-спектров образцов смолы, насыщенных триптофаном при разных температурах, их значения представлены в таблице [10]. Таким образом, крупные молекулы этой аминокислоты слабее удерживаются в ионите и их общее количество уменьшается. Интересно отметить, что в этом случае гораздо лучше сорбируется соляная кисло-

Некоторые параметры водородных связей в системе анионит АВ-17-2П в Cl-форме – аминокислота (R – боковой радикал аминокислот)

Связь	T, K	Триптофан			Тирозин		
		ν , см^{-1}	E_H , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ν , см^{-1}	E_H , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
COOH...H ₂ O	293	2552	79.83	45.42	2647	73.08	43.45
	343	2558	79.41	45.30	2627	74.50	43.87
NH ₃ ⁺ ...H ₂ O	293	3149	37.39	31.08	3166	36.18	30.58
	343	3163	36.40	30.67	3140	38.03	31.35
R...H ₂ O	293	3382	20.83	23.20	3226	31.92	28.72
	343	3395	19.90	22.68	3206	33.34	29.35
Cl ⁻ ...NH ₃ ⁺	293	3103	40.66	32.61	3106	40.45	32.33
	343	3163	39.24	31.84	3087	41.80	32.86
H ₂ O...H ₂ O	293	3408	18.98	22.15	3387	20.47	23.00
	343	3428	17.56	21.30	3414	18.63	21.94

та, коэффициенты распределения триптофана и HCl сближаются между собой и превышают 2.

Количество сорбированного тирозина при 343 К выше, чем при 293 К. Это можно объяснить следующим образом. Молекулы тирозина и триптофана отличаются размерами и строением бокового радикала, причем фенольный радикал тирозина имеет меньшие размеры и более подобен элементарному звену матрицы ионита, чем бензимидазольный радикал триптофана, т.е. вклад гидрофобного взаимодействия со смолой преобладает у тирозина. Как указывалось выше, при росте температуры деформируется зерно ионита, цепи смолы смещаются относительно друг друга и становятся более доступными. Это приводит к тому, что при сорбции тирозина характерное для него гидрофобное взаимодействие усиливается.

Влияние температуры на силу водородных связей в данном случае неоднозначно. Как и следовало ожидать, ослабляются связи H₂O...H₂O, однако взаимодействие воды с функциональными группами тирозина усиливается (таблица). Подобное явление наблюдалось и при исследовании ионного обмена аминокислот при повышенной температуре [9]. Следовательно, суммарное действие температурного фактора на силу закрепления тирозина в смоле приводит к улучшению его сорбции при 343 К.

Таким образом, закономерности распределения тирозина и триптофана в системе анионит АВ-17-2П в Cl-форме – солянокислый раствор аминокислоты при различных температурах определяются особенностями строения сорбатов.

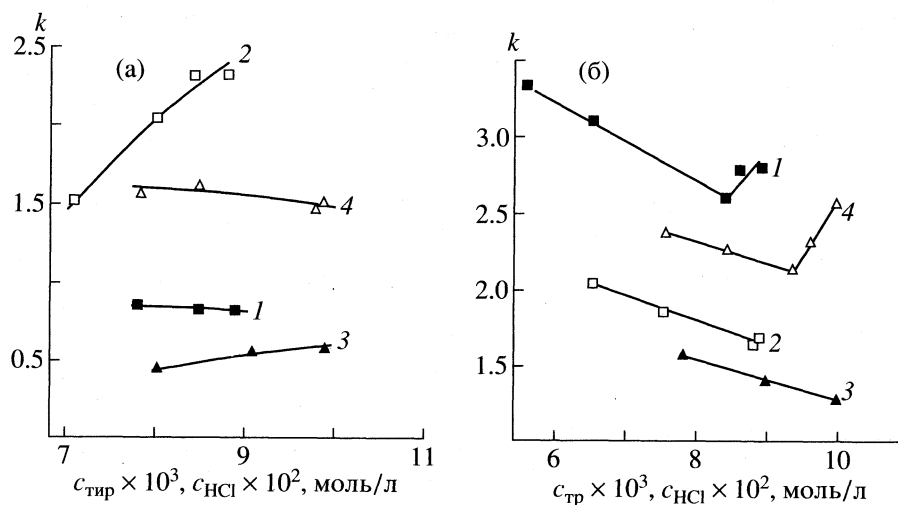


Рис. 2. Зависимости коэффициентов распределения тирозина (а) и триптофана (б) от концентрации внешнего раствора: 1, 2 – аминокислота, 3, 4 – HCl; 1, 3 – 293, 2, 4 – 343 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цитович И.К., Ткаченко А.В. // Тез. IV Всесоюз. науч. конф. "Ионный обмен и хроматография". Воронеж, 1976. С. 161.
2. Акинчиц Е.А., Мечковский С.А. // Расширен. тез. докл. Второго Всесоюз. симп. по термодинамике ионного обмена. Минск, 1975. С. 134–135.
3. Зимина И.Ф., Буканова О.А. // Весці АН БССР. Сер. хім. 1984. № 3. С. 61.
4. Мелешко В.П., Богатырев К.С. // Теория и практика сорбционных процессов. Вып. 9. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1974. С. 28–32.
5. Старобинец Г.Л., Глейм И.Ф., Аленицкая С.Г. // Теория ионного обмена и хроматографии. М.: Наука, 1968. С. 73–78.
6. Гельферих Ф. Иониты / Под ред. С.М. Черноборова. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 119–144.
7. Полухина Н.А., Шамрицкая Н.П., Мелешко В.П. // Теория и практика сорбционных процессов. Вып. 9. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1974. С. 45–50.
8. Селеменев В.Ф. Обменные процессы и межмолекулярные взаимодействия в системе ионит–вода–аминокислота: Дис. ... докт. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1993. 635 с.
9. Хохлов В.Ю. Физико-химические процессы при неизотермической сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот анионитами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1997. 22 с.
10. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.661

МОДЕЛЬ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ОПИСАНИИ СОРБЦИИ ВОДЫ СИЛЬНОКИСЛОТНЫМИ КАТИОНООБМЕННИКАМИ

© 1999 г. Е. М. Кузнецова, О. А. Филиппов

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

Поступила в редакцию 12.05.98 г.

На основе модели сильного электролита предложен метод количественного описания сорбции воды сильнокислотными катионообменниками типа Дауэкс-50. Показано, что разность стандартных значений химического потенциала воды во внешнем и внутреннем растворах не зависит от ионной формы катионита, а является функцией диэлектрической проницаемости внутреннего раствора, однозначно связанной с содержанием дивинилбензола в ионообменнике. Приведены примеры описания сорбции воды из солевых растворов и решена задача прогнозирования сорбции воды.

Сорбция воды ионообменниками (набухание) является важной характеристикой, влияющей на обменные и селективные свойства ионитов. Количественная интерпретация этого процесса представляет интерес и для теории полиэлектролитов. Величина сорбции воды зависит от природы матрицы, природы и концентрации ионогенных групп, типа противоиона, концентрации внешнего раствора [1]. В работах [2–5] при использовании модели сильного электролита была показана возможность количественного описания констант равновесия при обмене на сильнокислотных катионитах.

Цель настоящей работы состояла в оценке возможности использования этой модели для описания сорбции воды указанными обменниками.

Большинством исследователей раствор в зерне ионита рассматривается как самостоятельная фаза, поэтому при равновесии химический потенциал воды во внешнем растворе μ_w^e должен быть равен ее химическому потенциалу во внутреннем растворе μ_w^i ($\mu_w^i = \mu_w^e$), что соответствует равенству:

$$\mu_w^{oi} + RT \ln a_w^i = \mu_w^{oe} + RT \ln a_w^e, \quad (1)$$

где a_w – активность воды, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Следует заметить, что $\mu_w^{oi} \neq \mu_w^{oe}$ вследствие различия диэлектрических проницаемостей внешнего и внутреннего растворов, а также возможного влияния пространственной сетки ионообменника на структуру воды.

Рассмотрим последовательно три задачи:

1) описание сорбции воды из среды, представленной индивидуально чистой водой; 2) описание сорбции воды из солевых растворов; 3) прогноз сорбции воды.

1. СОРБЦИЯ ВОДЫ

ИОНООБМЕННИКАМИ ПРИ $a_w^e = 1$

Условие $a_w^e = 1$ позволяет записать уравнение (1) в форме:

$$\ln a_w^i = (\mu_w^{oe} - \mu_w^{oi})/RT. \quad (2)$$

Представим активность воды через осмотический коэффициент в виде равенства:

$$\ln a_w^i = \phi_x^i \ln x_w^i, \quad (3)$$

где ϕ_x^i – рациональный осмотический коэффициент, x_w^i – мольная доля воды в фазе обменника, определяемая числом молей воды, n_w^i , приходящихся на 1 г-экв обменника. В случае однозарядных ионов имеем

$$x_w = n_w/(n_w + 2). \quad (4)$$

В приближении $\phi_x \approx \phi_m$ (где ϕ_m – моляльный осмотический коэффициент) и учете равенств (2) и (3) можно записать

$$\phi_m^i \ln x_w^i = \frac{\mu_w^{oe} - \mu_w^{oi}}{RT} = \frac{\Delta \mu_w^o}{RT}. \quad (5)$$

Оценка числовой характеристики $\Delta \mu_w^o/RT$ связана с возможностью определения левой части соотношения (5). Теоретический расчет ϕ_m для модели сильного электролита можно осуществить по формуле Е.М. Кузнецовой [6], которую для однозарядной формы обменника при 298 К целесообразно записать в виде

$$\phi_m^i - 1 = \frac{78.25}{\epsilon} \left[-\frac{0.5642}{4} E^{1/3} + \frac{0.0095806}{2} \times \right. \\ \left. \times \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0} \right) E + \frac{4}{7} 0.001189 \Phi E^{4/3} \right], \quad (6)$$

Таблица 1. Значения d_0 , Å, и Φ , Å³ (в скобках) для разных форм Дауэкс-50 с различным содержанием ДВБ

ДВБ, %	LiR	NaR	KR	NH ₄ R	RbR	CsR
	(4.03)	(4.41)	(5.33)	(6.00)	(5.98)	(7.34)
1	—	4.4103	—	—	—	—
2	5.2949	4.4006	—	—	—	3.5230
3	—	4.3909	—	—	—	—
4	5.2546	4.3812	3.7239	~3.99	3.6120	3.5334
5.5	5.2244	4.3666	3.7240	—	—	—
8	5.1740	4.3423	3.7242	~3.99	3.6220	3.5543
10	5.1337	4.3228	3.7243	~3.99	—	—
12	5.0935	4.3034	3.7244	~3.99	—	3.5751
15	—	4.2742	3.7246	—	—	—
16	5.0129	4.2645	3.7246	~3.99	3.6420	3.5960
24	4.8517	4.1868	3.7251	—	—	3.6376

где ϵ – величина диэлектрической проницаемости, d_0 – эффективное расстояние наибольшего сближения противоположно заряженных ионов, Å, Φ – сумма их поляризуемостей, Å³; E – концентрация ионообменных групп (г-экв/дм³).

Следует заметить, что ионообменник является сложной системой, для которой понятие молярной концентрации не вполне однозначно. Как показал опыт теоретического описания ионообменных равновесий, эту характеристику вполне успешно представляет емкость катионита в единицах г-экв/дм³.

Величины E для обменников с различным содержанием дивинилбензола (ДВБ) взяты из [2]. При необходимости значения были интерполированы (E для 3, 5.5 и 15% ДВБ). Величина E для

24% ДВБ взята из [3]. В работах [2–5] значение ϵ оценивалось по эмпирической формуле:

$$\epsilon = 2 + 0.286(100 - a), \quad (7)$$

где a – содержание ДВБ, моль. %.

Свойства воды во внешнем и внутреннем растворах не имеют такого кардинального различия как в системах жидкость–пар или жидкость–лед. Непрерывность же изменения свойств ассоциируется с наличием промежуточного слоя и градиентом параметров.

В решении настоящей задачи была использована модель скачкообразного изменения свойств с одновременным передвижением границы раздела фаз на середину промежуточного слоя. В согласии с моделью, используемая величина ϵ в расчетах Φ_m по формуле (6) имела среднее значение между параметром, оцененным по (7), и аналогичной характеристикой чистой воды: $\bar{\epsilon} = (78.25 + \epsilon)/2$.

Величины d_0 для всех катионных форм обменника (кроме NH₄R) оценивались, как и в работе [2], по формуле

$$d_0 = (r_k + r_a) \left[1 + \frac{0.013546 \epsilon r_a}{r_k} \ln \frac{1.327}{r_k} \right], \quad (8)$$

где r_k – радиус катиона, Å. Используемые значения r_k (по старой шкале Гольдшмидта) приведены в [2]. Параметры для фиксированного аниона остались теми же: $r_a = 2.40$ Å, $\Phi_a = 4.00$ Å³. Величина d_0 для NH₄R, так же как и в [3], была принята равной 3.99 Å, независимо от содержания ДВБ в обменнике. Информация о d_0 и Φ , необходимая для вычислений Φ_m^i , приведена в табл. 1.

Таблица 2. Рассчитанные значения Φ_m^i и $\Delta\mu_w^\circ/RT$ для разных катионных форм обменника, с различным содержанием ДВБ и величины n_w^i , используемые в вычислениях

ДВБ, %	Величина	LiR	NaR	KR	NH ₄ R	RbR	CsR
4	Φ_m^i	1.108	0.995	0.922	0.949	0.910	0.900
	$-\Delta\mu_w^\circ/RT$	0.092	0.092	0.093	0.091	0.091	0.090
	n_w^i [7]	23.20	20.65	18.93	19.98	18.98	18.98
8	Φ_m^i	1.250	1.086	0.980	1.023	0.963	0.950
	$-\Delta\mu_w^\circ/RT$	0.197	0.195	0.196	0.195	0.197	0.194
	n_w^i [7, 8]	11.71	10.13	9.05	9.55	8.83	8.83
10	Φ_m^i	1.310	1.126	1.008	1.085	—	—
	$-\Delta\mu_w^\circ/RT$	0.238	0.230	0.235	0.242	—	—
	n_w^i [9, 10]	10.05	8.83	7.63	7.78	—	—
16	Φ_m^i	1.386	1.184	1.055	1.116	1.036	1.023
	$-\Delta\mu_w^\circ/RT$	0.339	0.328	0.309	0.327	0.303	0.310
	n_w^i [7]	7.22	6.27	5.88	5.88	5.88	5.66

Расчет величины x_w^i по формуле (4) проводился при использовании опубликованных экспериментальных данных n_w^i .

Среди большого числа работ нас привлекли исследования [7] и [8], из-за широты спектра представленных катионных форм обменников. Результаты расчетов $\Delta\mu_w^\circ/RT$ с использованием информации о n_w^i , приведенной в этих работах, а также в [9, 10], представлены в табл. 2.

В табл. 3 приведены результаты расчетов с использованием величин n_w^i из [11], полученных при наличии внешнего солевого раствора для концентрации 0.1 N. Согласно справочным данным [12], активность воды в таких растворах равна 0.9966, поэтому вкладом $\ln a_w^e$ можно пренебречь. В этих вычислениях теоретически рассчитанные величины $\varnothing_m^i$ были те же, что и в табл. 2.

Сравнение величин n_w^i , приведенных в табл. 2 и 3, свидетельствует о некотором их отличии, что можно отнести не только к ошибке эксперимента, но и к возможному отличию реального содержания кросс-агента в ионите от номинальной доли ДВБ.

Из результатов табл. 2 и 3, и других вычислений, не вошедших в эти таблицы, следует, что величина $-\Delta\mu_w^\circ/RT$ в пределах ошибки эксперимента не зависит от катионной формы обменника. В то же время влияние мольного состава матрицы ионита на указанную характеристику вполне однозначно.

Для анализа этой зависимости были взяты значения $-\Delta\mu_w^\circ/RT$, усредненные по всему спектру катионных форм. Их величины в зависимости от содержания ДВБ в обменнике приведены в табл. 4. Там же приведены отношения этой величины к мольному составу матрицы (a – содержание ДВБ, мол. %)

$$Y = -\Delta\mu_w^\circ/RTa.$$

Из сравнения приведенных в табл. 4 значений Y можно утверждать о приблизительном их постоянстве в опытах различных авторов.

Для интерпретации зависимости $\Delta\mu_w^\circ/RT$ от содержания ДВБ необходимо вернуться к исходным положениям данной работы. Отличие $\Delta\mu_w^\circ$ от нуля трактовалось отличием диэлектрических проницаемостей внешнего и внутреннего растворов. Согласно формуле (7), величины ϵ и a взаимосвязаны. Следовательно, зависимость $\Delta\mu_w^\circ$ от a на самом деле представляет функциональное изменение от ϵ .

Таблица 3. Рассчитанные значения $\Delta\mu_w^\circ/RT$ для разных катионных форм обменника с различным содержанием ДВБ и величины n_w^i , используемые в вычислениях [11]

ДВБ, %	Величина	LiR	NaR	KR	CsR
8	$-\Delta\mu_w^\circ/RT$	0.210	0.211	0.192	0.212
	n_w^i	10.91	9.28	9.27	7.99
16	$-\Delta\mu_w^\circ/RT$	0.368	0.367	0.339	0.339
	n_w^i	6.58	5.50	5.29	5.08

Таблица 4. Рассчитанные средние значения $\Delta\mu_w^\circ/RT$ и Y , полученные для разного содержания ДВБ на основании экспериментальных данных [7–11, 13]

ДВБ, %	$-\Delta\mu_w^\circ/RT$	Y [7–10]	$-\Delta\mu_w^\circ/RT$	Y [11–13]
3	–	–	0.084	0.028
4	0.0915	0.023	0.108	0.027
5.5	0.131	0.024	–	–
8	0.196	0.024	0.207	0.026
10	0.236	0.024	–	–
12	–	–	0.304	0.025
5	0.305	0.020	–	–
16	0.319	0.020	0.353	0.022
24	–	–	0.530	0.022
$\bar{Y}$	–	0.0225	–	0.025

На рис. 1 представлена зависимость $\Delta\mu_w^\circ/RT$ от ϵ на основании данных [7–10]. Ее линеаризация приводит к следующим коэффициентам аппроксимации:

$$\Delta\mu_w^\circ/RT = -2.2166 + 0.0716\epsilon$$

Из этого соотношения следует, что $\Delta\mu_w^\circ = 0$ при $\epsilon = 30.9$. Полученная величина близка к значению 30.6, следующему из формулы (7) для нулевого содержания ДВБ ($a = 0$). Это позволяет предполо-

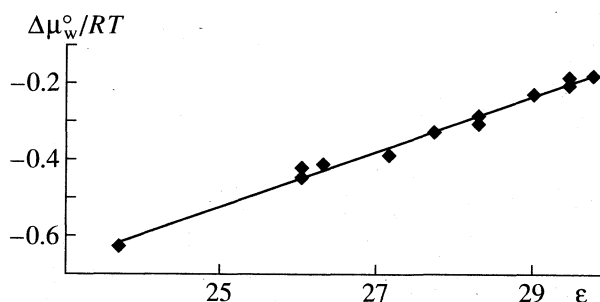


Рис. 1. Зависимость $\Delta\mu_w^\circ/RT$ от ϵ обменника.

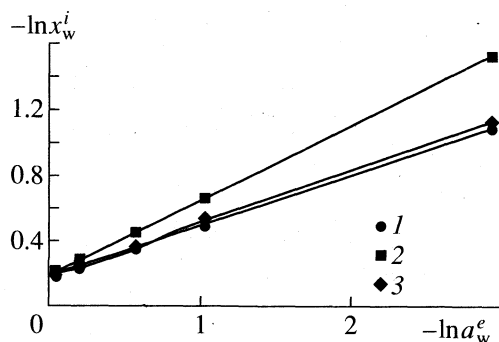


Рис. 2. Зависимости $-\ln x_w^i$ от $-\ln a_w^e$ для различных ионных форм катионита CNSL при 30°C: 1 – LiR, 2 – KR, 3 – NaR.

жить, что при $a = 0$ фаза обменника, как самостоятельная фаза, должна исчезнуть, а система – приобрести свойства гомогенного раствора.

2. СОРБЦИЯ ИЗ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Решение этой задачи вытекает непосредственно из решения первой проблемы.

Для описания $\ln x_w^i$ (а значит, и n_w^i) как функции $\ln a_w^e$ преобразуем уравнение (1) с учетом равенства (3) следующим образом:

$$\ln x_w^i = \frac{\mu_w^{oe} - \mu_w^{oi}}{RT\varnothing_m^i} + \frac{1}{\varnothing_m^i} \ln a_w^e. \quad (9)$$

В отсутствие нестехиометрической сорбции электролита для выбранной ионной формы обменника и значения кросс-агента величина $\ln x_w^i$ является функцией только активности воды внешнего раствора, так как остальные характеристики постоянны.

Следует напомнить, что расчет $\varnothing_m^i$ проводился для некоторой модельной “средней” границы слоя, в котором при переходе от внешнего раствора к обменнику существует градиент свойств. По аналогии со средним значением ϵ следует ввести среднее значение $\ln a_w^e$, равное $(\ln 1 + \ln a_w^e)/2$. В таком случае уравнение (9) необходимо переписать в форме

$$\ln x_w^i = \frac{\mu_w^{oe} - \mu_w^{oi}}{RT\varnothing_m^i} + \frac{1}{2\varnothing_m^i} \ln a_w^e. \quad (10)$$

Для проверки справедливости соотношения (10) были использованы данные [14]. Они были выбраны вследствие широкого диапазона изменения a_w^e (0.0536 – 0.9492) и изопиестического ме-

тода исследования. На рис. 2 представлены результаты этой работы для катионита CNSL в форме LiR, NaR, KR при 30°C. Линеаризация зависимости:

$$-\ln x_w^i = a - b \ln a_w^e$$

привела к коэффициентам аппроксимации, равным: $a = 0.155$, $b = 0.318$ для LiR и $a = 0.175$, $b = 0.454$ для KR. Более близким аналогом рассматриваемого обменника является катионит Дауэкс-50 × 8. В соответствии с табл. 2 и уравнением (10) теоретически ожидаемые величины a и b должны иметь следующие значения:

$$\text{LiR: } a = \frac{0.197}{1.25} = 0.158, \quad b = \frac{1}{1.25 \times 2} = 0.400;$$

$$\text{KR: } a = \frac{0.196}{0.980} = 0.200, \quad b = \frac{1}{0.980 \times 2} = 0.510.$$

Некоторое отличие теоретически рассчитанных величин от опытных можно объяснить различием в температурных характеристиках и типе обменника.

Аналогичный анализ был проведен при использовании опытных данных [15] для обменника КУ-2 × 16 в HR-форме. Линеаризация зависимости $-\ln x_w^i$ от $-\ln a_w^e$ соответствует коэффициентам аппроксимации: $a = 0.20$, $b = 0.33$. Свойства LiR- и HR-форм, а также свойства катионитов КУ-2 и Дауэкс-50 близки. Для LiR-формы Дауэкс-50 × 16 ожидаемые величины коэффициентов аппроксимации равны: $a = 0.339/1.386 = 0.24$, $b = 1/(1.386 \times 2) = 0.36$, что довольно хорошо согласуется с экспериментом.

На основании приведенных выше примеров можно утверждать, что задача количественного описания сорбции воды из солевых растворов решена вполне удовлетворительно.

3. ПРОГНОЗ ВЕЛИЧИНЫ СОРБЦИИ ВОДЫ ПРИ $a_w^e = 1$

Возможность прогноза величины сорбции воды вытекает в виде следствия из рассмотренных выше задач и сводится к использованию уравнений

$$\ln x_w^i = \Delta\mu_w^{oi}/RT\varnothing_m^i, \quad (11)$$

$$n_w^i = 2x_w^i/(1 - x_w^i). \quad (12)$$

Конкретный априорный расчет n_w^i возможен на двух уровнях – общем и частном (в зависимости от способа оценки $\Delta\mu_w^{oi}$). В первом случае прогноз базируется на совокупности общих свойств обменников. Во втором – основу составляют свойства отдельных партий ионитов, характеристики которых могут и отличаться от номинальных в

Таблица 5. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений n_w^i (δ – их отклонение) для катионообменников Дауэкс-50 $\times$ 4 и Дауэкс-50 $\times$ 8 при оценке $\Delta\mu_w^\circ/RT$ для отдельных партий ионитов

Форма обменника	4% ДВБ			8% ДВБ		
	расчет	опыт	δ , %	расчет	опыт	δ , %
LiR	23.22	23.20	0.0	11.80	11.71	0.8
NaR	20.75	20.65	0.5	10.13	10.13	0.0
KR	19.16	18.93	1.2	9.05	9.05	0.0
NH ₄ R	19.76	19.98	1.1	9.49	9.55	0.6
RbR	18.90	18.98	0.4	8.34	8.83	5.6
CsR	18.68	18.98	1.6	8.23	8.83	6.8

Таблица 6. Рассчитанные величины n_w^i для катионообменников Дауэкс-50 $\times$ 4 и Дауэкс-50 $\times$ 8 при общем способе оценки $\Delta\mu_w^\circ/RT$

Форма обменника	4% ДВБ	8% ДВБ
LiR	23.64 (1.8)	12.91 (10)
NaR	21.12 (2.3)	11.09 (9.5)
KR	19.50 (3.0)	9.92 (9.6)
NH ₄ R	20.10 (0.6)	10.39 (8.8)
RbR	19.23 (1.3)	9.72 (10.2)
CsR	19.01 (0.1)	9.59 (8.6)

Примечание. В скобках указано отклонение от экспериментальных значений, %.

результате возможных флуктуаций технологического режима. Естественно, что ошибка прогноза в первом случае может превышать ошибку во втором. Рассмотрим возможность прогноза на конкретных примерах.

1. В частном случае $\Delta\mu_w^\circ$ оценивается на основе свойств отдельной партии. Например, согласно табл. 2, $\Delta\mu_w^\circ/RT = -0.0915$ (для 4% ДВБ) и -0.1957 (для 8% ДВБ). Величины n_w^i , рассчитанные с использованием этих характеристик на основе уравнений (11), (12) и значений $\mathcal{O}_m^i$, взятых из

табл. 2, приведены в табл. 5, где они сравниваются с экспериментальными значениями. Видно, что они довольно хорошо согласуются между собой.

2. Оценка $\Delta\mu_w^\circ/RT$ проводится на основе среднего значения $\bar{Y}$: $\Delta\mu_w^\circ/RT = -\bar{Y}a$. Согласно табл. 4, $\bar{Y} = 0.0225$. Следовательно, $\Delta\mu_w^\circ/RT = -0.0900$ (4% ДВБ) и -0.1800 (8% ДВБ). Рассчитанные на основе этих характеристик значения n_w^i приведены в табл. 6, которые в пределах ошибки эксперимента неплохо согласуются с опытными величинами.

На основании приведенных выше расчетов и оценок можно сделать вывод о применимости модели сильного электролита для количественного описания сорбции воды сильноокислотными катионитами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мархолл М. Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985.
2. Кузнецова Е.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2688.
3. Кузнецова Е.М. // Там же. 1995. Т. 69. № 10. С. 1784.
4. Кузнецова Е.М. // Там же. 1997. Т. 71. № 5. С. 955.
5. Кузнецова Е.М., Меерович И.Г. // Там же. 1997. Т. 71. № 12. С. 2299.
6. Кузнецова Е.М. // Там же. 1993. Т. 67. № 9. С. 1765.
7. Bonner O.D. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 719.
8. Bonner O.D., Rhett V. // Ibid. 1953. V. 57. P. 254.
9. Gregor H.P., Sundheim B.R., Held K.M., Waxman M.H. // J. Coll. Sci. 1952. V. 7. P. 511.
10. Reichenberg D., McCauley D.J. // J. Chem. Soc. 1955. № 8. P. 2741.
11. Soldano B.A., Larson Q.V., Myers G.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 5. P. 1340.
12. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3. С. 599.
13. Lapanje S., Dolar D. // Z. Phys. Chem. N.F. 1959. B. 21. S. 376.
14. Govindan K.P. // Indian J. Technol. 1964. V. 2. № 11. P. 361. (Процитировано из Н.Г. Полянский, Г.В. Горбунов, Н.А. Полянская. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 55).
15. Архангельский Л.К. // Физико-химические свойства растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1964. С. 195.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ЭЛЮИРОВАНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АДсорбЦИИ ЛИПОПРОТЕИДОВ

© 1999 г. В. М. Седов*, Н. Г. Подосенова*, А. С. Кузнецов**

* Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. И.П. Павлова

** Российская академия наук, Институт экспериментальной медицины, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 15.05.98 г.

Исследовано влияние скорости элюирования на эффективность адсорбента по отношению к липопротеидам в интервале 0–3 см³/мин. Установлен интервал времен адсорбции, в котором имеет место связывание липопротеидов низкой плотности (ЛПНП) с поверхностью адсорбента. Показано, что наибольшее связывание ЛПНП с сорбентом наблюдается при статическом режиме адсорбции при временах контакта, на несколько порядков превышающих время, необходимое для диффузии ЛПНП к поверхности адсорбента. На основании представлений о диффузионно-контролируемом механизме адсорбции ЛПНП выявлены параметры системы, определяющие характеристическое время контакта, при котором отсутствует связывание ЛПНП с поверхностью сорбента. Сделан вывод, что стадией, контролирующей скорость адсорбции, является диффузия ЛПНП в нерстовском слое, толщина которого для фуллеренового сорбента составляет 2×10^{-3} см. Обсуждены аналитические соотношения, позволяющие оценить характеристическое время адсорбции.

Важным аспектом в развитии представлений о механизме плазмодсорбции является исследование динамики процесса. Ее оценивают обычно по изменению концентрации адсорбата, притекающего к аппарату и вытекающего из него. Она зависит от двух основных факторов: эффективности адсорбента и времени, контролирующего процесс адсорбции. Нами при исследовании адсорбционных свойств нового фуллеренового силикагеля по отношению к компонентам плазмы крови [1] было обнаружено и многократно подтверждено, что эффективность его существенно убывает с ростом скорости элюирования. При этом анализ экспериментальных данных позволил предполагать существование области скоростей элюирования, где должна отсутствовать какая-либо заметная адсорбция липопротеидов.

Цель данной работы – экспериментальное исследование влияния скорости элюирования на емкость адсорбента с использованием индивидуальных липопротеидов низкой плотности (ЛПНП).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЛПНП выделяли из плазмы крови с использованием углового ротора по способу [2] и вертикального ротора по способу [3]. Белок во фракциях ЛПНП определяли по способу Лоури [4], используя бычий альбумин в качестве стандарта.

В качестве сорбента использовали силикагель марки КСК, модифицированный фуллереном в соответствии с условиями, описанными ранее [5]. Исследованы четыре типа адсорбента, отличаю-

щихся размерами пор силикагеля и концентрацией фуллерена. Их характеристики приведены в таблице.

Влияние скорости элюирования исследовали с использованием индивидуальных ЛПНП следующим образом. Водные растворы ЛПНП с концентрацией 1 мг/мл по белку в объеме 3 мл наносили на сорбент, упакованный в колонки длиной 3 см и диаметром 1 см и уравновешенный раствором 0.15 NaCl и 0.005 M трис-HCl, pH 7.4 исходный буфер). Затем сорбент в колонке промывали уравнивающим раствором для элюирования несвязанных ЛПНП. Связанные ЛПНП десорбиро-

Характеристики исследованных плазмодсорбентов

№	$c'_f \times 10^3$, моль/л	d_1 , нм	$s_{уд}$, м ² /г	d_2 , мкм	c'_f , мг/мл	α , %
1	10	5	200	10	30	2
2	0.5	5	200	10	1.7	0.7
3	10	200	8	100	30	45
4	0.5	200	10	100	1.7	4

Примечание. Условия фуллеренизации из раствора: состав экстракта – 87% C₆₀, 10% C₇₀, 2% C₈₄ и 1% C₉₄; растворитель – o-дихлорбензол (для сорбентов 1 и 3) и бензол (для сорбентов 2 и 4); c'_f – концентрация фуллерена. Обозначения: c'_f – концентрация фуллерена, d_1 , d_2 и $s_{уд}$ – размер пор, размер частиц и удельная поверхность подложки соответственно; α – элиминация, рассчитываемая по формуле: $\alpha = \frac{c_{вх} - c_{вых}}{c_{вх}} \times 100\%$, где $c_{вх}$ и $c_{вых}$ – концентрации ЛПНП в плазме крови до и после адсорбции в статическом режиме.

вали 0.1% раствором додецилсульфоната натрия (ДДН). Концентрацию ЛПНП определяли с использованием УФ-спектрометра на длине волны 280 нм с автоматической регистрацией сигнала на потенциометре REC. Скорость элюирования (v) варьировали в пределах 0–3 см³/мин.

Адсорбционную способность сорбента по отношению к ЛПНП изучали также в статических условиях следующим образом. Водные растворы ЛПНП с концентрацией по белку 1 мг/мл в объеме 3 мл смешивали со 100 мг сухого адсорбента в поликарбонатных пробирках емкостью 10 мл. Содержимое в пробирках перемешивали в течение 30 мин. После этого пробирки центрифугировали до получения чистого супернатанта, остаточную концентрацию ЛПНП в котором определяли путем измерения поглощения при 280 нм. Количество ЛПНП, связанных с адсорбентом, рассчитывали по уравнению материального баланса.

Адсорбционную способность сорбента по отношению к компонентам плазмы в динамическом и статическом режимах изучали в соответствии с методикой, описанной ранее [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены результаты элюирования водных растворов ЛПНП через колонку, заполненную сорбентом, и их последующим вымыванием раствором 0.1% ДДН. Первый пик хроматограммы, элюируемый малыми объемами элюента (2–8 мл), согласно [6], соответствует количеству ЛПНП, несвязанных с адсорбентом. Второй пик соответствует количеству ЛПНП, связанных с адсорбентом, которые были элюированы из колонки 0.1% ДДН. Из рис. 1 видно, что с ростом скорости элюирования происходят существенные изменения формы хроматограмм: систематическое уменьшение площади первого пика (s_1) хроматограмм и увеличение ее у второго пика (s_2). Аналогичные закономерности получены и для сорбентов № 1, 2 и 4. Анализ влияния скорости элюирования на соотношения площадей первого и второго пиков приведен на рис. 2 в координатах $Q-v$, где Q – весовая доля связанных с адсорбентом ЛПНП, равная

$$Q = s_2 / (s_1 + s_2). \quad (1)$$

Видно, что с ростом скорости элюирования наблюдается уменьшение Q для всех исследованных сорбентов. При этом имеется область значений скоростей элюирования, при которых наблюдается значительная адсорбция ЛПНП.

На рис. 2б представлены эти экспериментальные данные в координатах $Q-t^{0.5}$, где t – время пребывания частиц адсорбата в колонке. Она рассчитывается в соответствии с определением по формуле

$$t = V/v, \quad (2)$$

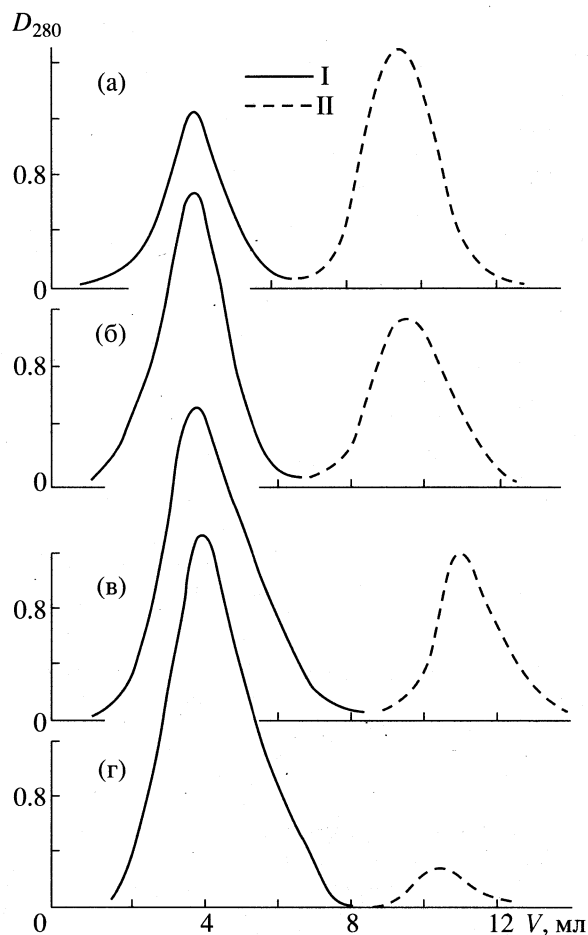


Рис. 1. Хроматограммы элюирования ЛПНП водным раствором 0.15 M NaCl и 0.005 трис-HCl (I) и 0.1% ДДН (II) из колонки длиной 3 см и диаметром 1 см (3 × 1), заполненной сорбентом № 3 (таблица). Цифры на хроматограммах соответствуют скорости элюирования: 0.05 (а), 1.0 (б), 1.4 (в), 2.3 см³/мин (г).

где V – объем колонки, см³; v – объемная скорость, см³/мин. Выбор такой абсциссы основан на предположении о том, что механизм адсорбции является диффузионно-контролируемым процессом. Тогда скорость адсорбции и количество адсорбированного вещества к данному времени t определяется потоком частиц адсорбата к поверхности сорбента, описываемым хорошо известным соотношением, следующим из решения уравнений гидродинамики [7–9]:

$$J = c(D/\pi)^{1/2} t^{-1/2}, \quad (3)$$

где J – поток молекул на единицу площади поверхности сорбента, t – время, D – коэффициент диффузии адсорбата в растворе, $\pi = 3.14$, c – концентрация частиц адсорбата.

Из рис. 2б видно, что экспериментальные данные хорошо описываются прямой, пересекающей выбранные координаты. Эти значения t соответст-

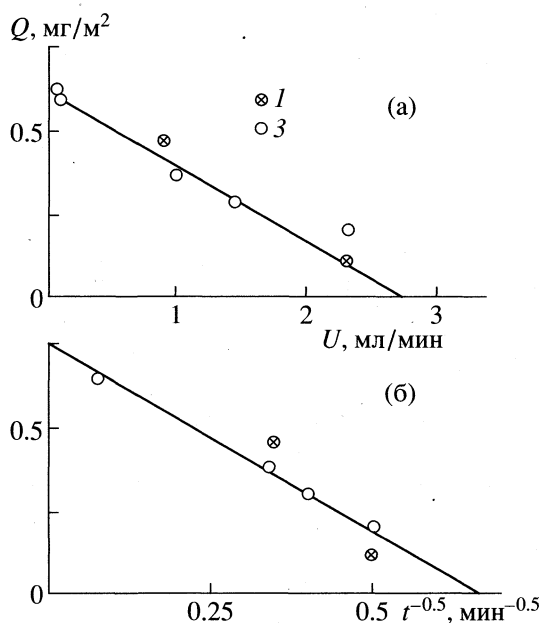


Рис. 2. Зависимости весовой доли связанных ЛПНП с адсорбентом (Q) от скорости элюирования (а) и от времени пребывания ЛПНП в колонке (б). Цифры соответствуют сорбентам 1 и 3 (таблица).

вуют двум характеристическим временам адсорбции ЛПНП с использованием фуллеренового адсорбента, принципиально различающихся емкостью его: при t_1 ($t_1^{-0.5} = 0$) емкость принимает максимальные значения, а при t_2 ($t_2^{-0.5} = 0.55$) емкость равна нулю. Выделенные значения t , как следует из рис. 2б, не зависят от типа сорбента и объема колонки. Выявление времени t_2 основано на применении представлений о диффузионно-контролируемом механизме адсорбции для интерпретации полученных закономерностей. Это справедливо, так как частицы ЛПНП обладают очень низкой диффузионной подвижностью ($D = 2 \times 10^{-7}$ см²/с при pH 7.4 и 25°C [10]). В результате время внутренней диффузии частиц адсорбата внутрь зерна сорбента может достигать десятков минут или даже часов, т.е. превышать или быть сопоставимым со временем прохождения зоны элюируемого раствора ЛПНП мимо частиц сорбента.

Исследованию закономерностей диффузионно-контролируемой адсорбции посвящено большое число работ [11–13]. Одна из основополагающих концепций была выдвинута Бресслером [12], согласно которой, равновесное распределение вещества в системе может быть охарактеризовано безразмерным параметром. Он равен отношению времени прохождения зоны в колонке (формула (2)) и времени диффузии пробы в частице сорбента τ :

$$\tau = r^2/D, \quad (4)$$

где r – радиус зерна. Тогда, согласно теории диффузионной кинетики, адсорбция ЛПНП отсутствует, если время контакта их с сорбентом и время диффузионного транспорта частиц из раствора к поверхности адсорбата связаны неравенством:

$$t_2 \geq \tau \geq r^2/D. \quad (4a)$$

Подставляя в него формулу (2), получаем для скорости элюирования

$$t_2 = L/v, \quad v_2 = L/\tau = LD/r^2. \quad (5)$$

Соотношение (5), если известны D и r , позволяет априори определить область скоростей, при которых отсутствует адсорбция ЛПНП на фуллереновом адсорбенте. Значение D для ЛПНП в водных растворах, согласно [10], равно 2×10^{-7} см²/с, но величина r может принимать два значения [14] в зависимости от стадии, определяющей скорость диффузионной кинетики: если это – диффузия внутри зерна сорбента (обычно называемая гелевой кинетикой), то r принимается равным радиусу зерна; если это – диффузия в диффузионном нернстовском слое, прилегающем к зерну (в так называемой “пленке”), которая не разрушается при перемешивании или протекании раствора – пленочная кинетика), то r принимается равным толщине пленки δ . Величину δ нельзя непосредственно экспериментально измерить, но можно оценить из гидродинамических или кинетических измерений. Согласно [7, 8], она находится в пределах 10^{-2} – 10^{-3} см. Тогда, подставляя в формулу (5) значение t_2 , определенное путем экстраполяции экспериментальной зависимости, приведенной на рис. 2б, можно решить обратную задачу и найти значение r , а соответственно и стадию диффузии, определяющую скорость адсорбции. Подставляя в (5) значения D ЛПНП и время $t_2 = 3.5$ мин, при котором отсутствует адсорбция ЛПНП, определяем значение r . Оно равно 6×10^{-3} см и, как видно, находится в интервале теоретических значений δ (10^{-2} – 10^{-3} см [7, 8]). Это совпадение однозначно указывает, что стадией, определяющей кинетику адсорбции ЛПНП с использованием фуллеренового силикагеля, является диффузия в нернстовском слое толщиной $\delta = 6 \times 10^{-3}$ см. Так как величина δ не зависит от размера зерна сорбента, концентрации фуллерена, объема колонки, то она является параметром фуллеренового сорбента. А для прогнозирования ее зависимости от условий адсорбции может быть использовано соотношение, полученное в [14, 15] при ламинарном потоке:

$$\delta = 3LRe^{-1/2}Pr^{1/3}, \quad (6)$$

$$Re = vL/v,$$

$$Pr = v/D.$$

Здесь Re – число Рейнольдса, Pr – число Прандтля, v – скорость потока, D – коэффициент диффузии,

ν – кинематическая вязкость, равная 10^{-2} см²/с для водных растворов при 20°C. Полученные результаты и формула (6) позволяют предсказать пределы изменения характеристического времени t_2 в терминах величины δ и D и их зависимость от параметров системы и условий адсорбции.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают диффузионно-контролируемый механизм адсорбции ЛПНП и позволяют сделать вывод, что стадией, контролирующей скорость процесса, являются диффузия ЛПНП в нернстовском слое фуллеренового силикагеля толщиной $\delta = 6 \times 10^{-3}$ см.

Представляет интерес физический смысл другого характеристического времени t_1 , при котором наблюдается наибольшая емкость адсорбента. Оно удовлетворяет неравенству

$$t \geq \tau. \quad (7)$$

При таком значении t все частицы потока адсорбента могут достигнуть поверхности адсорбента. При этом значение Q при $t = t_1$ является адсорбционной характеристикой данного сорбента, которая определяется концентрацией фуллерена, размером пор основы и размером ее частиц.

Но отклонение Q от 1 указывает, что только часть частиц ЛПНП, достигших поверхности сорбента, связывается с ней, что, согласно [16], указывает на существование дополнительного “барьера” в виде электростатического отталкивания или гидродинамических эффектов, преодоление которых требует определенной ориентации частиц, необходимой для их связывания с поверхностью [17, 18]. Увеличение Q с ростом времени адсорбции при $t \geq \tau$ указывает на дополнительную структурную перестройку, которая позволяет оптимизировать их ориентацию и конформацию. Также к увеличению Q приводит связывание ЛПНП с поверхностью сорбента, в результате которого возрастает градиент концентрации частиц ЛПНП в слое, прилегающем к адсорбенту и в объеме системы. Этот градиент вызывает диффузию частиц адсорбата из объема раствора к поверхности сорбента.

Данная работа поддержана Фондом интеллектуального сотрудничества по проекту Российской научно-технической программы “Фуллерены и атомные кластеры”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Седов В.М., Подосенова Н.Г., Андожская Ю.С., Андожская И.В. // Эфферентная терапия. СПб.: Изд. МАПО, 1998. Т. 3. № 2. С. 33.
2. Havel R.J., Eder H.A., Pragdon J.H. // J. Clin. Invest. 1955. V. 34. № 9. P. 1345.
3. Poumay J., Ronveaux-Dupal M.-F. // J. Lipid Res. 1985. V. 26. № 12. P. 1476.
4. Lowry O.H., Rosenbrought N.J., Farr A.L. // J. Biol. Chem. 1951. V. 193. № 1. P. 265.
5. Седов В.М., Андожская Ю.С., Подосенова Н.Г., Кузнецов А.С. // Эфферентная терапия. СПб.: Изд. МАПО, 1996. Т. 2. № 2. С. 29.
6. Кузнецов А.С. Роль липид-белковых взаимодействий в атерогенных перестройках плазменных липопротеидов низкой плотности: Автореф. дис. ... докт. мед. наук. С.-Пб.: ИЭМ РАН, 1997.
7. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
8. Bouzer M.M. // Marcel Dekker. 1973. № 9. P. 31.
9. Ward A.-F.H., Tordai L. // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. P. 453.
10. Fisher W.R., Granade M.E., Mauldin J.I. // Biochemistry. 1971. V. 10. № 9. P. 1622.
11. Туницкий Н.Н. Диффузия и случайные процессы. М.: Наука, 1970. 180 с.
12. Бреслер С.Е. // ЖТФ. 1953. Т. 23. № 7. С. 1443.
13. Елькин Г.Е., Лебедев Ю.Я., Самсонов Г.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 17А. № 8. С. 1870.
14. Гельдерих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 237.
15. Vielstich W. // Z. Electrochem. 1953. B 57. S. 646.
16. Norde W. // Cells and Materials. 1995. V. 5. № 1. P. 97.
17. Cord W., Anusiem A.C. // Coll. Surfa. 1992. V. 66. P. 299.
18. Norde W., Arai T., Shirahama H. // Biofouling. 1991. V. 4. P. 25.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.123.573

ВЛИЯНИЕ СЕТЧАТОСТИ НА ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ КАТИОНИТОВ И АНИОНИТОВ НА СТИРОЛ-ДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНОЙ МАТРИЦЕ

© 1999 г. В. С. Солдатов, Т. В. Безъязычная, В. И. Гоголинский,
В. М. Зеленковский, А. Л. Пушкарчук

Национальная академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск

Поступила в редакцию 21.05.98 г.

Проведено сравнение влияния сетчатости катионитов и анионитов на основе полистирольных матриц на зависимость кажущихся констант ($\tilde{K}$) простых ионообменных равновесий. Показано, что основной причиной сложных зависимостей $\tilde{K}$ от эквивалентной доли входящего иона в фазе ионита ($\bar{x}$) в высокосетчатых сульфокатионитах на стирол-дивинилбензольных матрицах является наличие функциональных групп в бензольных кольцах поперечных мостиков. Для анионитов получены простые зависимости $\tilde{K} = f(\bar{x})$, так как поперечный мостик в них не может содержать функциональные группы, поэтому увеличение сетчатости не приводит к росту вероятности сгущений функциональных групп.

Формальный термодинамический подход как и существующие теоретические модели, абстрагирующиеся от свойств реальных ионитов (модель Грегора [1], Харриса и Райса [2], Лазара [3], Хёлла [4] и др.), не предусматривает каких-либо различий при описании равновесий катионного и анионного обменов. Неявно предполагается, что влияние на избирательность таких факторов, как радиус иона, сетчатость ионита, гидратация и пр. должно быть одинаковым для обоих видов систем. Теоретические подходы Эйзмана [5] и Маннинга [6], базирующиеся на учете энергии гидратации и межионных взаимодействий, позволяют учитывать различия между катионным и анионным обменами, но вряд ли могут быть использованы для анализа влияния сетчатости на избирательность ионного обмена, так как не учитывают в явном виде структуры.

В настоящей работе проводится сравнение влияния сетчатости катионитов и анионитов на основе полистирол-дивинилбензольных матриц на зависимость кажущихся констант простых ионообменных равновесий.

Наиболее полно изучены равновесия обмена ионов щелочных металлов на H^+ в сульфирован-

ных ионитах. Было бы логично сопоставить влияние сетчатости на такие равновесия на катионитах с обменом ионов галогенидов на OH^- в сильноосновных стирол-дивинилбензольных анионитах. Наиболее полные данные имеются по обмену $Cl^- - Br^-$, которые приводятся ниже вместе с результатами для обменов $Br^- - OH^-$ и $Br^- - F^-$. Влияние сетчатости на простые катионо- и анионообменные равновесия можно видеть из примеров представленных на рис. 1–4 и табл. 1–5.

Для катионного обмена наблюдается весьма сложное изменение зависимости кажущейся константы равновесия обмена от эквивалентной доли входящего иона в фазе ионита ($\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$) с изменением сетчатости ионита. Кривые для низкой и высокой сетчатости имеют различную форму и пересекаются, так что ион металла при его высоких содержаниях в ионите менее избирательно поглощается ионитами более высокой сетчатости. Более того, на высокосетчатых ионитах в этих условиях ион водорода может поглощаться селективно (явление обращения избирательности). Подобные явления, хотя и менее чет-

Таблица 1. Коэффициенты полинома (1) второй ($i = 2$) и третьей ($i = 3$) степени для кривых 1–5 рис. 1а

Кривая	ДВБ, %	–у (2.0)	–у (1.1)	–у (0.2)	Кривая	ДВБ, %	–у (3.0)	–у (2.1)	–у (1.2)	–у (0.3)
$i = 2$					$i = 3$					
1	1	0.9	0.47	0.28	4	12	3.33	2.05	2.43	0.01
2	5	1.74	1.85	0.66	5	25	5.59	1.12	3.44	0.28
3	8	2.58	2.02	0.56						

ко выраженные, наблюдаются и при обмене ионов щелочных металлов между собой [13, 14].

По мнению Райхенберга [14], указанные явления носят общий характер. Увеличение сетчатости сильно изменяет селективность только на концах кривых (при $\bar{x} \rightarrow 0$ или $\bar{x} \rightarrow 1$). Для анионного обмена подобное влияние сетчатости совершенно не характерно. Зависимости $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ весьма близки к прямым, и хотя изменение сетчатости сильно влияет на селективность, изменений зависимости $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ при этом не происходит. Возможен лишь почти параллельный перенос этих кривых с их незначительной деформацией. Вопрос, на который мы попытаемся здесь дать ответ, состоит в том, почему при увеличении сетчатости сульфокатионитов происходит усложнение зависимости $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$, а для сильноосновных ионитов на той же полимерной основе этого явления нет.

В соответствии с моделью, развитой в работе [15], кажущаяся константа равновесия зависит от эквивалентной доли обменивающегося иона в ионите $\bar{x}$ (в данном случае входящего иона) и структурных параметров i и P_i в соответствии с уравнением

$$\lg \tilde{K} = \sum_{i=0, n} P_i \sum_{j=0, i} \frac{i!}{(i-j)! j!} y(i-j, j) (1-x)^{(i-j)} x^j, (1)$$

где n – наибольшее число соседних мест обмена, y – некоторые константы метода, P_i – вероятность нахождения в сфере взаимодействия других (кроме центрального) обменных мест (называемых далее соседями), $\bar{x}$ – мольная доля обменивающихся ионов. Уравнение (1) является полиномом $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ степени i . Из него следует, что сложные зависимости $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ могут появляться в тех случаях, когда число ближайших соседей функциональных групп достаточно велико. Например, точки перегиба возможны, только если $i > 2$. Это наблюдается для катионного обмена, но не характерно для анионного.

В работах [16–19] предложен независимый способ оценки величин i и P_i , который основан на расчете вероятности нахождения P_i в зависимости от расстояния от центрального атома наблюдаемой функциональной группы для компьютерной модели представительных фрагментов стирол-дивинилбензольной сетки. Такими фрагментами являются соединения мономеров, включающие 8–10 звеньев, образующих линейные цепи, H - и T -образные узлы сшивки и малые кольца. Рассматривались варианты с m - и n -дивинилбензолом (ДВБ) в качестве узла сшивки, содержащие и не содержащие сульфогруппу. Исследован также порядок соединения мономеров: “голова–хвост”,

Таблица 2. Коэффициенты полинома (1) для кривых 1–5 рис. 16

Кривая	Обмен	$y(3.0)$	$y(2.1)$	$y(1.2)$	$-y(0.3)$
1	$\text{Li}^+ - \text{H}^+$	0.159	–0.383	0.144	0.561
2	$\text{Na}^+ - \text{H}^+$	0.653	–0.120	0.707	0.600
3	$\text{K}^+ - \text{H}^+$	1.122	0.363	0.660	0.286
4	$\text{Rb}^+ - \text{H}^+$	1.327	0.312	0.751	0.464
5	$\text{Cs}^+ - \text{H}^+$	1.453	0.446	0.572	0.704

Таблица 3. Коэффициенты полинома второй степени (1) для кривых рис. 2

Кривая	Обмен	ДВБ, %	$y(2.0)$	$y(1.1)$	$y(0.2)$
1	$\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$	4	0.34	0.52	0.5
2	$\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$	10	0.49	0.48	0.6
3	$\text{Cl}^- - \text{OH}^-$	4	0.7	0.96	1
4	$\text{NO}_3^- - \text{OH}^-$	10	1	1.2	1.35
5	$\text{NO}_3^- - \text{OH}^-$	4	1.18	1.26	1.66
6	$\text{Br}^- - \text{OH}^-$	4	1.18	1.28	1.68
7	$\text{NO}_3^- - \text{OH}^-$	10	1.53	1.65	2.08
8	$\text{Br}^- - \text{OH}^-$	10	.5	1.69	2.1

Таблица 4. Коэффициенты полинома второй степени (1) для зависимостей 1–4 рис. 3

Кривая	ДВБ, %	$y(2.0)$	$y(1.1)$	$y(0.2)$
1	0.5	5.58	6.11	7.4
2	2	5.117	6.64	8.19
3	4	7.08	8.47	9.9
4	10	9.97	12.18	14.21

Таблица 5. Коэффициенты полинома второй степени (1) для зависимостей $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ (рис. 4)

Кривая	ДВБ, %	$y(2.0)$	$y(1.1)$	$y(0.2)$
1	0.5	5.53	5.41	6.29
2	1	6.98	7.98	7.99
3	2	9.4	9.67	9.37
4	4	8.38	10.13	10.63
5	6	10.39	11.8	12.13
6	10	11.25	13.24	13.35
7	8	15.74	14.55	13.98
8	24	17.23	16.02	15.61
9	16	16.29	15.84	16.19

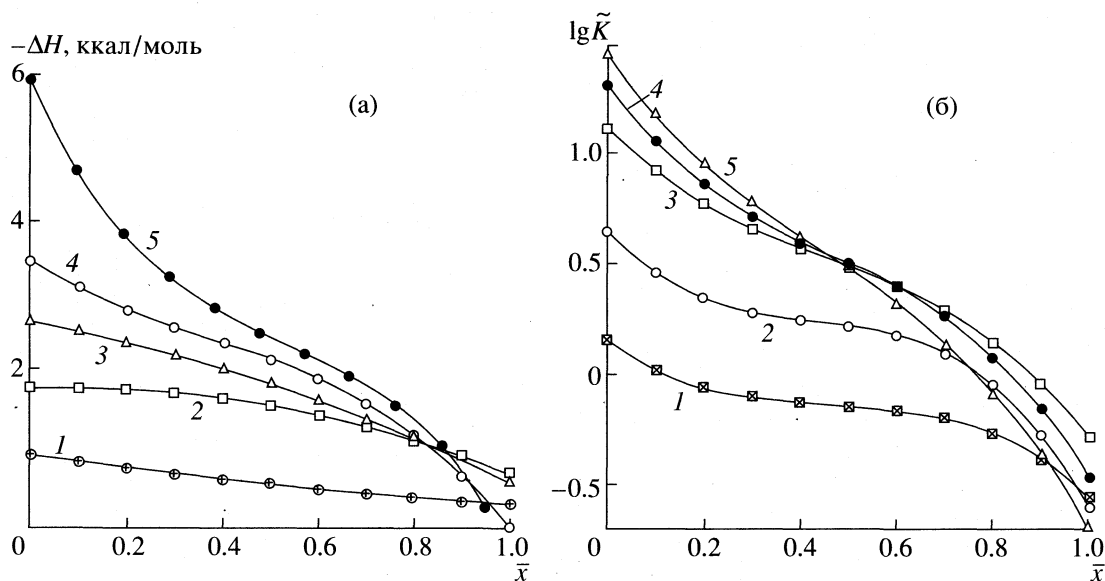


Рис. 1. Зависимости от $\bar{x}$: а – $-\Delta H$ для обмена K^+-H^+ на сульфокатионите KRSm с различным содержанием ДВБ (1 – 1, 2 – 5, 3 – 8, 4 – 12, 5 – 25%) при $I = 0.100$, $t = 25.0^\circ\text{C}$; б – $\lg \tilde{K}$ для обмена иона щелочного металла с ионами водорода ($KU-2 \times 25$, $I = 0.100$, $t = 25.0^\circ\text{C}$); точки – экспериментальные данные [7–10], кривые аппроксимированы полиномами второй и третьей степени (1) с коэффициентами, приведенными в табл. 1, 2.

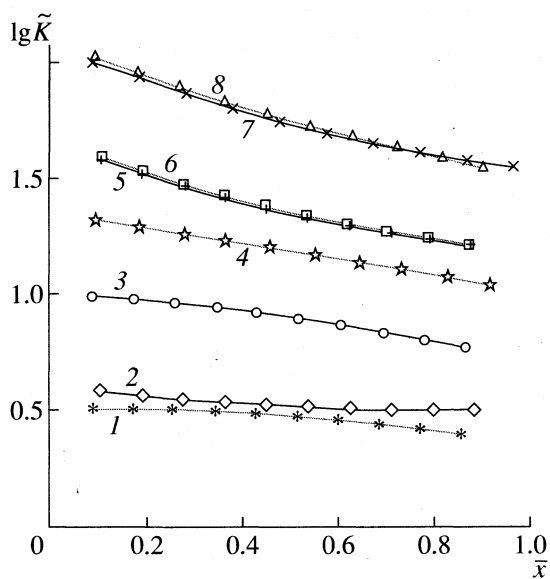


Рис. 2. Зависимости $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ для обмена анионитов: при 25°C ; 1–8 – см. табл. 3; точки – экспериментальные данные [11], кривые аппроксимированы полиномами второй степени (1) с коэффициентами, приведенными в табл. 3.

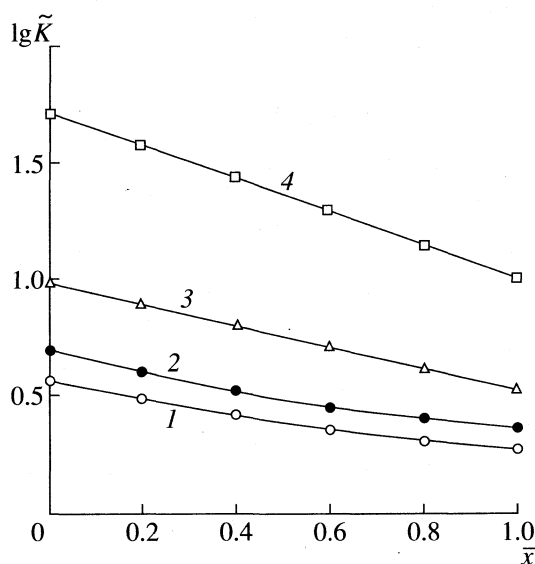


Рис. 3. Зависимости $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ при 25.0°C в случае ионообменного равновесия $Br^- - F^-$ для Dowex-2 и 0.1 н. Na ($F^- - Br^-$) растворов; точки – экспериментальные данные [12, 13], кривые аппроксимированы полиномами второй степени (1) с коэффициентами, приведенными в табл. 4.

“голова–голова”, “хвост–хвост”. Было показано [16–19], что ближайшими соседями (т.е. соседними группами, заметно влияющими на энергию взаимодействия функциональных групп с катионом) являются расположенные на расстоянии не более $10 \text{ \AA}$ от наблюдаемой группы.

Наиболее вероятное число соседней в сульфокатионитах на основе стирол-дивинилбензольной матрицы равно двум, но при увеличении содержания H -образных фрагментов с сульфированным кросс-агентом значительной становится вероятность трех и четырех соседей. Она достигает в та-

ких фрагментах 30%, что и может послужить причиной более сложных зависимостей $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ для высокосетчатых ионитов по сравнению с низкосетчатыми.

Аналогичные описанным в [16–19] расчеты вероятностей были проведены нами для фрагментов стирол-дивинилбензольных матриц с триметилбензиламмониевой группой.

Важной структурной характеристикой ионита является наличие (или отсутствие) функциональных групп, связанных с бензольными кольцами сшивающего агента. Введение четвертичных аммониевых групп в ионит осуществляется в два этапа. Вначале проводится хлорметилирование фенильных колец. При этом, как показали наши расчеты, не существует препятствий для хлорметилирования кольца. Затем хлорметилловый остаток реагирует с триметиламином и превращается в группу четвертичного аммониевого основания. Проведенные нами расчеты методом ММ2 [20] показали, что образование триметилбензиламмониевой группы у сшивающего мостика практически невозможно, так как это привело бы к большим напряжениям структуры, соответствующим высоким энергиям таких конфигураций. В отличие от этого для введения сульфогрупп в сшивающий агент не существует энергетических и стерических затруднений вследствие их меньшего размера. Как показано нами ранее [16–19], многие экспериментальные характеристики сульфополистирольного катионита могут быть правильно объяснены наличием функциональной группы, связанной с фенильным кольцом дивинилбензольного остатка. Для группы четвертичного аммониевого основания, имеющего гораздо больший объем, чем SO_3H , реализуется только ~1% конформационных состояний, которые не приводят к структурным напряжениям и вследствие этого – сильным энергетическим потерям (50–100 ккал/моль). Даже такие конформационные состояния вряд ли могут реализоваться, если учесть кинетические факторы, в том числе существенные стерические затруднения в реакции аминирования. Из проведенных расчетов следует, что в анионите фенильные кольца дивинилбензольных остатков не могут содержать функциональных групп.

В табл. 6 сопоставлены вероятности существования разного числа соседей в сфере радиусом 10 Å вокруг центрального атома функциональной группы (S или N) катионита и анионита. Видно, что в Н-структурах анионитов преобладает $i = 1$, хотя вероятность $i = 2$ также существует, вероятность $i \geq 3$ почти нулевая. Это соответствует тому, что зависимость $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ должна быть кривой второго порядка со слабо выраженной кривизной и согласуется с данными рис. 3, 4.

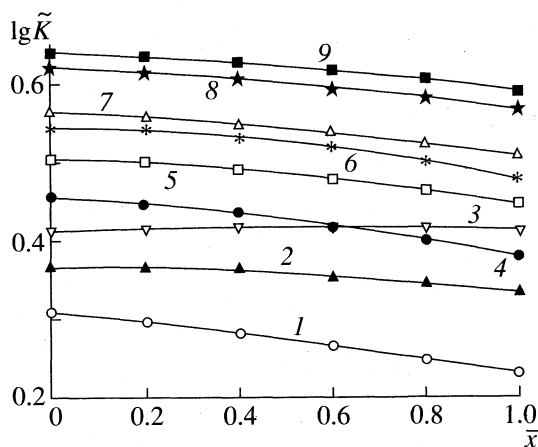


Рис. 4. Зависимости $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ при 25.0°C в случае ионообменного равновесия $\text{Br}^- - \text{Cl}^-$ для Dowex-2 и 0.1 н. Na ($\text{Cl}^- - \text{Br}^-$) растворов; точки – экспериментальные данные [12, 13]; кривые аппроксимированы полиномами второй степени (1) с коэффициентами, приведенными в табл. 5.

Для Н-структур катионитов характерно $i = 2$ и относительно высока вероятность $i > 2$, поэтому зависимости свойство – состав хорошо описываются кривыми второго порядка. Наряду с этим высокая вероятность существования числа соседей $i > 2$ в узлах сшивки, содержащих сульфогруппы, приводит к тому, что такие же зависимости для высокосетчатых ионитов более сложны и описываются кривыми не менее чем третьей степени.

Таким образом, основной причиной сложных зависимостей $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ в высокосетчатых сульфокатионитах на стирол-дивинилбензольных матрицах является наличие функциональных групп в бензольных кольцах поперечных мостиков, приводящей к высокой вероятности локальных сгущений функциональных групп. В анионитах поперечный мостик не может содержать функци-

Таблица 6. Вероятности (P_i^k и P_i^a) существования разного числа соседей (i) в сфере радиусом 10 Å вокруг центрального атома (S или N) наблюдаемой функциональной группы катионита и анионита в присутствии (А) и в отсутствие (Б) функциональной группы в кольце кросс-агента

i	P_i^k	P_i^a	P_i^k	P_i^a
	А		Б	
0	0.192	0.098	0.263	0.207
1	0.392	0.705	0.459	0.682
2	0.082	0.185	0.277	0.111
>2	0.334	0.012	0.000	0.000

ональные группы, поэтому увеличение сетчатости не приводит к увеличению вероятности сгущений функциональных групп, и зависимости $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ являются простыми.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gregor H.P.* // J. Amer. Chem. Soc. V. 70. P. 1293. 1948; V. 73, 642. 1951.
2. *Harris T.E., Rice S.A.* // J. Chem. Phys. V. 24. P. 1258. 1956.
3. *Lazare L., Sundheim B.R., Gregor H.P.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 641.
4. *Horst J., Holl W.H., Eberle S.H.* // Reactive Polymers. V. 13. 1991. P. 209–231.
5. *Eisenman G.* // Biophys. J. Suppl. 1962. V. 2. P. 259.
6. *Manning G.* Polyelectrolites / Ed. by. E. Selegny. Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 1974. P. 9–39.
7. *Soldatov V.S.* // Reactive Polymers. 1993. V. 19. № 1/2. P. 105.
8. *Солдатов В.С., Марцинкевич Р.В., Покровская А.И.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 7. С. 2889.
9. *Солдатов В.С., Марцинкевич Р.В., Покровская А.И. и др.* // Там же. 1976. Т. 50. № 4. С. 480.
10. *Soldatov V.S., Kuvaeva Z.I., Martzunkevich R.V.* // The Theory and Practice of Ion Exchange. Proceeding of an Internal Conference held at Churchill College, University of Cambridge, July. Soc. Chem. Indus. UK, 1976. P. 20.
11. *Солдатов В.С., Соколова В.И.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1969. № 6. С. 31.
12. *Boyd G.E., Lindenbaum S., Myers G.E.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 64. P. 577.
13. *Myers G.E., Boyd G.E.* // Ibid. 1961. V. 60. P. 521.
14. *Рейхенберг Д.* Ионный обмен. М.: Мир, 1968. С. 104–173.
15. *Солдатов В.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 34. № 3. С. 664.
16. *Солдатов В.С., Гоголинский В.И., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л.* // Докл. АН Беларуси. 1993. Т. 37. № 2. С. 143.
17. *Солдатов В.С., Гоголинский В.И., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л.* // Докл. РАН. 1994. Т. 337. № 1. С. 63.
18. *Солдатов В.С., Гоголинский В.И., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л.* // Докл. АН Беларуси. 1996. Т. 40. № 5. С. 65.
19. *Солдатов В.С., Гоголинский В.И., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1627.
20. *Буркерт У., Эллингджер Н.Л.* Молекулярная механика. М.: Мир, 1968.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.8

ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЧЕРЕЗ ПОРИСТУЮ МЕМБРАНУ

© 1999 г. М. Б. Петельский, А. А. Абрамзон

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

Поступила в редакцию 03.06.98 г.

Изучен диализ растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) через пористые мембраны. Дано количественное описание понижения проницаемости при диализе вследствие физической адсорбции ПАВ на стенках пор мембран. Показано, что электростатические силы не определяют сорбцию диффундирующего вещества, а доминирующим является ван-дер-ваальсово взаимодействие. Для исследованных мембран получены зависимости числа адсорбционных слоев образующихся на стенках пор мембран от среднего размера молекулы диффундирующего вещества. Выведены уравнения для этих зависимостей, которые позволяют рассчитывать проницаемость при диализе растворов ПАВ, а также выбирать оптимальное соотношение “производительность–селективность” по целевому компоненту при использовании ПАВ как добавки.

Процессы разделения жидких систем играют важную роль в лабораторной практике и промышленности. Наиболее универсальными и в то же время наименее энергоемкими методами разделения являются мембранные процессы. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) в мембранных методах могут выступать в качестве как добавки для повышения эффективности разделения, так и разделяемого компонента при обработке воды и водных растворов, очистке промышленных и бытовых стоков, производстве моющих растворов и масел.

В работе изучался диализ ПАВ через пористые мембраны. В качестве объектов в исследованиях использовались органические вещества, синтезированные на кафедре химии и технологии органических соединений азота Санкт-Петербургского государственного технологического института, большинство из которых обладает поверхностно-активными свойствами (R-пиридины, R-имидазолы, R-метилимидазолы, R-ацетилимидазолы и их соли, где R = алкил). Использовались растворы веществ в бидистилляте с диапазоном концентраций 10^{-6} – 10^{-2} моль/л. Для веществ способных к мицеллярной агрегации готовились растворы с концентрацией ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Чистота растворов указанных соединений проверялась по виду изотерм поверхностного натяжения. Для проведения диализа была собрана стандартная ячейка. Были исследованы целлофановые, ацетатцеллюлозные мембраны, полученные с помощью ядерного облучения и мембраны на основе натриево-боросиликатного стекла¹. Наиболее удобными в

работе, дающими воспроизводимые результаты оказались мембраны на основе натриево-боросиликатного стекла. Их отличают высокая химическая и термическая стойкость, узкая функция распределения пор по радиусам, неподверженность действию микроорганизмов, жесткость структуры, легкая регенерация, неизменность рабочих характеристик в течение эксперимента. Использовались мембраны с диаметром пор 4.5 и 11 нм и пористостью 0.27 и 0.41 м³/м³ соответственно.

Под действием градиента концентраций растворенное вещество диффундирует через мембрану в сторону разбавленного раствора. Проницаемость мембраны для диализуемого раствора характеризуется коэффициентом диффузии D – количеством вещества, проходящим при постоянной температуре в единицу времени через 1 м² поверхности мембраны, при разности концентраций по обе стороны мембраны, равной единице. В работе [1] показано, что

$$D = \frac{Vl}{s\tau\Delta} \ln \frac{c_0}{c}, \quad (1)$$

где V – объем диализуемого раствора, l – толщина мембраны, s – рабочая площадь поверхности мембраны, Δ – пористость, т.е. отношение свободного объема к полному объему мембраны, τ – время диализа, c_0 и c – начальная концентрация диффундирующего вещества и концентрация к моменту времени t .

В случае, когда объем диализуемого раствора не бесконечно мал по отношению к объему растворителя по другую сторону мембраны, необходимо учитывать, что разность концентраций в течение процесса снижается также вследствие накопления вещества в приемнике. При этом

¹ Авторы выражают благодарность Т.М. Буркат за предоставленные образцы мембран.

Параметры диффузии исследованных веществ

Вещество	$D_1 \times 10^{10}, \text{м}^2/\text{с}$	$d \times 10^{10}, \text{м}$	$\tau_{\text{уст}}, \text{ч}$	W_{45}	W_{110}	K_{45}	K_{110}
1-Метилимидазол	8.20	5.09	360	0.22	0.07	3.87	13.37
1-Метил-3-октилимидазолийодид	5.63	7.46	140	0.22	0.17	2.54	6.58
1-Метил-3-децилимидазолбромид	5.40	7.62	150	0.58	0.45	2.30	4.80
Имидазол	8.87	4.78	420	0.23	0.16	4.44	13.74
1-Нонилимидазол	6.10	6.86	210	0.16	0.27	3.19	—
1-Додецилимидазол	5.70	7.32	140	0.10	0.06	3.37	9.36
1-Октил-3-ацетилимидазолхлорид	5.46	7.69	140	0.26	0.22	2.12	5.80
1-Децил-3-ацетилимидазолхлорид	5.28	7.94	100	0.18	0.19	2.47	6.03
1-Децил-3-ацетилимидазол	5.52	7.61	120	0.24	0.19	2.25	6.21
1-Цетилпиридинийбромид	4.83	8.60	80	0.44	0.40	1.58	3.42

выражение (1) после интегрирования дифференциального уравнения скорости диффузии и соответствующих подстановок может быть записано в виде

$$D' = \frac{Vl}{s\tau\Delta} \ln \frac{c_0}{c - c_{\text{п}}}, \quad (2)$$

где $c_{\text{п}}$ — концентрация диализуемого вещества в приемнике. Необходимо также учитывать, что перенос вещества будет затруднен вследствие диффузии растворителя в обратном направлении под действием осмотического давления. Для нивелирования этого фактора разность уровней раствора вещества и растворителя поддержива-

лась таким образом, чтобы гидростатическое давление компенсировало осмотическое.

Изменение концентрации в ходе эксперимента контролировалось по калибровочным зависимостям светопоглощения от концентрации на спектрофотометре в ультрафиолетовой части спектра. Аналитические длины волн для исследуемых соединений расположены в диапазоне 205–259 нм. Дополнительная проверка точности опыта — соблюдение материального баланса по окончании эксперимента.

На рис. 1 представлены типичные зависимости коэффициента диффузии, рассчитанные по (2), от времени диализа для растворов 1-цетилпиридинийбромида нескольких концентраций. Средняя ошибка определения значений коэффициентов диффузии во всех опытах не превышает 15%. Аналогичный вид имеют зависимости для всех исследованных веществ, отличаясь друг от друга временем достижения установившейся скорости диффузии ($\tau_{\text{уст}}$) приведенным в таблице. Из рис. 1 видно, что вначале происходит резкое падение скорости диффузии, а затем по прошествии времени $\tau_{\text{уст}}$ наблюдается выход на постоянное значение $D_{\text{уст}}$. Это противоречит теории, так как истинное значение коэффициента диффузии не должно изменяться в ходе процесса.

Согласно моделям диффузии ПАВ, представленным в [1, 2], результаты эксперимента могут быть объяснены следующим образом. На границе раздела мембрана — раствор происходит образование слоев ПАВ, обладающих вследствие своей дифильности хорошей адсорбционной способностью. Это приводит к уменьшению свободного объема в мембране. Таким образом, при диффузии ПАВ необходимо учитывать сокращение пористости мембраны. Из рис. 1 видно, что при достижении $\tau_{\text{уст}}$ нарастание адсорбционных слоев прекращается, и скорость диффузии становится постоянной. Встает вопрос о степени сокращения свободного объема в мембранах.

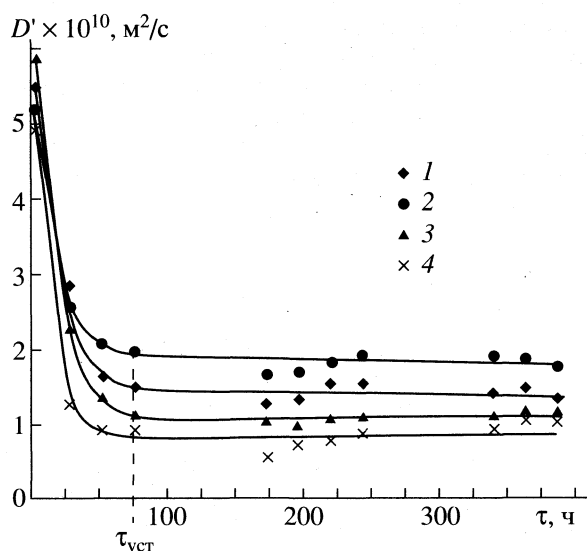


Рис. 1. Зависимости коэффициента диффузии D' от времени диализа τ для растворов 1-цетилпиридинийбромида в воде при концентрациях (1 — 5×10^{-5} , 2 — 8×10^{-5} , 3 — 1.5×10^{-4} , 4 — 2×10^{-4} моль/л) и диаметрах пор мембран (1, 3 — 4.5×10^{-9} , 2, 4 — 1.1×10^{-8} м).

Степень сокращения свободного объема зависит от толщины адсорбционного слоя и количества таких слоев, образующихся на стенках пор мембран. При выборе толщины адсорбционного слоя возможны две гипотезы: 1) толщина слоя равна длине молекулы ПАВ, ориентированной гидрофильной группой к поверхности мембраны; 2) толщина слоя равна среднему размеру молекулы в жидкости. Если принять первую гипотезу, то для веществ с большой длиной цепи, такой как у цетилпиридинийбромида, на мембранах с диаметром пор 4.5 нм, должно происходить перекрывание пор сорбированными молекулами. В этом случае в ходе процесса должен изменяться механизм переноса с диффузии через пористую мембрану на перенос через сплошную мембрану, и соответственно должны существенно отличаться профили изменения коэффициентов диффузии для мембран с порами диаметром 4.5 и 11.0 нм [1–4]. Однако в действительности мы наблюдали диффузию всех исследованных соединений на всех использованных образцах мембран, а вид графиков D' – τ не зависит от диаметра пор мембран (рис. 1). Поэтому за толщину единичного адсорбционного слоя мы приняли средний размер молекулы ПАВ, который может быть рассчитан [5] по формуле

$$d = (M/\rho N_A)^{1/3}, \quad (3)$$

где M – молекулярная масса, ρ – плотность жидкости, N_A – число Авогадро.

Для того чтобы определить число сорбционных слоев, необходимо знать истинное значение коэффициента диффузии D для данной пары диффундирующее вещество – растворитель. В работах [3, 4, 6] для расчета D использовалось уравнение диффузии Эйнштейна

$$D_T = kT/(3\pi\eta d_D), \quad (4)$$

где η – коэффициент вязкости растворителя; d_D – размер молекулы диффундирующего вещества, вычисленный по (3).

Из отношения коэффициента диффузии D_T , вычисленного по (4) и полученного из эксперимента для участка установившейся диффузии $D_{уст}$, где полностью сформированы адсорбционные слои, определили степень сокращения свободного объема W_{45} и W_{110} в использованных мембранах с диаметром пор 4.5 и 11 нм соответственно ($W = D_T/D_{уст}$). Степень сокращения свободного объема W по определению равна отношению пористости мембраны после сорбции вещества на стенках пор к исходной пористости мембраны. Молекулы ПАВ могут сорбироваться на стенках пор как в один, так и в несколько слоев. Уравнение зависимости степени сокращения свободного объема в мембранах от условного числа адсор-

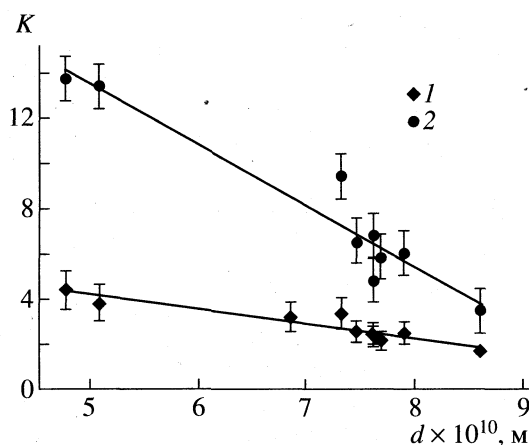


Рис. 2. Зависимости числа условных адсорбционных слоев K от среднего размера молекул диффундирующего вещества d для мембран с различным диаметром пор 1 – 4.5×10^{-9} , 2 – 1.1×10^{-8} м.

ционных слоев после преобразований принимает следующий вид:

$$W = (1 - 2Kd/d_n)^3, \quad (5)$$

где d_n – диаметр пор мембраны, K – условное количество адсорбционных слоев толщиной d .

Таким образом, коэффициент диффузии с учетом сокращения пористости при диализе ПАВ может быть вычислен по формуле

$$D' = \frac{Vl}{s\tau W \Delta} \ln \frac{c_0}{c - c_n}. \quad (6)$$

Из зависимости (5) были получены количества условных адсорбционных слоев ПАВ K_{45} и K_{110} ; их обобщенные значения для изученных соединений приведены в таблице, также там представлены теоретические значения D_T , вычисленные по (4).

На рис. 2 показаны значения K_{45} и K_{110} для мембран с диаметром пор 45 и 11 нм соответственно, в координатах число адсорбционных слоев, образующихся на стенках пор мембран, – средний размер молекулы, где каждая точка соответствует исследованному веществу. Как видно, для полученных данных имеют место линейные корреляции: $K_{45} = 7.5 - 0.7d$, $K_{110} = 27.1 - 2.7d$, также нанесенные на рис. 2, при этом коэффициенты корреляции соответственно равны 0.97 и 0.96. Такие зависимости дают возможность учесть априори снижение проницаемости при диализе растворов ПАВ для изученных мембран. При применении ПАВ как добавок, сорбирующихся на поверхности мембран и таким образом изменяющих число пор, через которые ион определенного размера пройти не может, возникает вопрос о выборе ПАВ, которое обеспечивало бы необходимую селективность, и при этом оказывалось бы наи-

меньшее сопротивление переносу целевого компонента. Полученные зависимости, вместе с уравнениями (3), (5) и (6), позволяют выбирать добавку ПАВ с оптимальным соотношением “производительность – селективность” по целевому компоненту.

Адсорбционную способность веществ определяют два типа взаимодействий: 1) электростатическое (только для ионогенных соединений) и 2) ван-дер-ваальсово (для всех классов соединений). Из рис. 2 видно, что соединения различных классов – ионогенные, неионогенные, амфолитные (таблица) удовлетворяют линейным зависимостям $K = f(d)$, на графиках отсутствуют изломы при переходе от одного класса соединений к другому. Для диффузии ионогенного 1-децил-3-ацетилимидазолхлорида и амфолитного 1-децил-3-ацетилимидазола, отличающихся по заряду и близких по строению, число условных адсорбционных слоев практически одинаково (таблица). Эти данные свидетельствуют в пользу того, что электростатические силы не определяют адсорбцию в порах мембран, а доминирующим является ван-дер-ваальсово взаимодействие.

Анализируя полученные результаты можно сделать следующие выводы о механизме переноса молекул ПАВ через пористые мембраны.

1. При диализе ПАВ происходит забивание пор мембран вследствие адсорбции молекул на стенках пор. Полученные количества условных

адсорбционных слоев K , как видно из таблицы, отличаются от целых чисел.

2. Не наблюдается влияние электростатических сил на адсорбцию ПАВ в порах мембран, а определяющим является ван-дер-ваальсово взаимодействие. Исследованные вещества, независимо от заряда ПАВ, удовлетворяют линейной зависимости “число условных адсорбционных слоев – средний размер молекулы” (рис. 2).

3. Отношения свободного коэффициента к угловому коэффициенту в полученных уравнениях зависимостей $K = f(d)$ довольно близки (10.0 и 10.7 для мембран с диаметром пор 4.5 и 11 нм соответственно), что свидетельствует в пользу существования единой зависимости “число адсорбционных слоев – средний размер молекулы” для мембран с различным диаметром пор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. 252 с.
2. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986. 272 с.
3. Абрамзон А.А., Панкратов В.А., Черпалова Т.М. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 6. С. 1407.
4. Абрамзон А.А., Панкратов В.А., Черпалова Т.М. // Там же. 1988. Т. 61. № 6. С. 1266.
5. Панкратов В.А., Абрамзон А.А. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3373.
6. Абрамзон А.А., Петельский М.Б. // Там же. 1997. Т. 71. № 6. С. 1072.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.42+535.361.2:539.19+537.311.33:661.183.6

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕОЛИТА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛАСТЕРОВ CdS, ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ В ЦЕОЛИТНУЮ МАТРИЦУ

© 1999 г. Н. Н. Толкачев, А. Ю. Стахеев, Л. М. Кустов

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

Поступила в редакцию 28.07.98 г.

Исследованы оптические свойства кластеров сульфида кадмия, инкапсулированных в матрицы цеолитов различной структуры. Показано, что оптические свойства систем CdS–цеолит, обладающих канальной структурой, близки и характерны для частиц CdS со сформировавшейся зонной структурой. Установлено, что величина “голубого” сдвига определяется диаметром каналов цеолитного носителя; в свою очередь, оптические свойства систем CdS–цеолит с полосной структурой ближе к оптическим характеристикам молекулярных образований без сформированной зонной структуры. На примере цеолита KL показано, что предпочтительным местом локализации кластеров CdS являются полости цеолитного носителя.

Физико-химические свойства малых полупроводниковых кластеров интенсивно исследуются во всем мире [1–4]. Интерес к данной тематике вызван тем, что малые кластеры размером менее 10 нм обладают физико-химическими свойствами, существенно отличающимися от свойств массивных полупроводников. Так, например, было установлено, что с уменьшением размера частиц полупроводника наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны и соответственно смещение края полосы поглощения в область меньших длин волн (“голубой” сдвиг) [1–8]. Это явление позволяет довольно просто оценить размер кластеров и характер их взаимодействия друг с другом. Кроме того, такие исследования показывают возможности потенциального применения систем на основе кластеров в прикладных областях, например, в фотокатализе [9–12].

Наиболее часто для исследований выбирают широкозонные полупроводники типа II–VI, в первую очередь, наиболее типичные из них сульфиды и селениды кадмия и цинка, а также сульфид свинца. Кроме того, массивные сульфид и селенид кадмия поглощают свет в видимом диапазоне, что упрощает исследование оптических свойств кластеров на основе этих полупроводников. Можно выделить три основных направления исследований: свойств кластеров: 1) в коллоидных растворах [3, 13], 2) в полимерах [14], 3) в микропористых материалах [1, 2, 6–8, 15]. Существенными характеристиками данных систем являются распределение кластеров по размеру и расположению кластеров в пространстве относительно друг друга. Перспективными для получения систем, содержащих кластеры полупроводниковых материалов в качестве носителей используют цеолиты и цеолитоподобные материалы, так как

они обладают регулярной структурой, состоящей из каналов и полостей определенного диаметра и широким набором различных структур решетки, что позволяет регулировать размер и форму кластеров, подбирая соответствующую структуру цеолита. Кроме того, как известно, цеолиты могут обладать различными типами кислотных центров (бренстодовские и льюисовские), наличие или отсутствие которых должно оказывать влияние на свойства системы кластеры–цеолит.

Синтез кластеров полупроводников типа II–VI в матрице цеолитов проводится в две стадии. На первой стадии проводят внесение металла с использованием метода ионного обмена [6, 7, 15] или из летучих металлоорганических производных [8, 16]. На второй стадии производят обработку образцов в атмосфере сероводорода или селеноводорода с получением кластеров соответствующего полупроводника [6–8, 15–17]. При этом из сопоставления литературных данных видно, что метод внесения металла оказывает существенное влияние на свойства полученных систем. Так, авторы [6, 15] с использованием целого ряда спектральных методик показали, что в фожазитах при использовании метода ионного обмена сульфид кадмия локализуется в содалитовых ячейках, образуя кубические кластеры состава Cd_4S_4 . В свою очередь, применение метода МОСVD [8, 16] приводит к образованию кластеров состава $Cd_6S_4^{4+}$ расположенных в больших полостях фожазита. Тип решетки цеолита также должен оказывать существенное влияние на физико-химические свойства системы кластеры–цеолит.

Перечисленные методы обладают рядом ограничений. Так, их применение возможно только в том случае, если носитель обладает ионообмен-

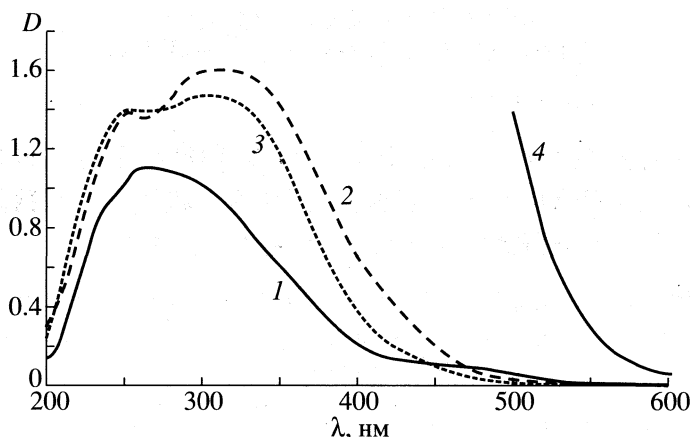


Рис. 1. УФ-спектры систем CdS-цеолит, измеренные для цеолитов с каналной структурой: 1 – NaM, 2 – SAPO-5, 3 – AIPO-5; 4 – образец сравнения CdS-SiO₂; содержание кадмия 3 мас. %; D – в единицах Кубелки–Мунка.

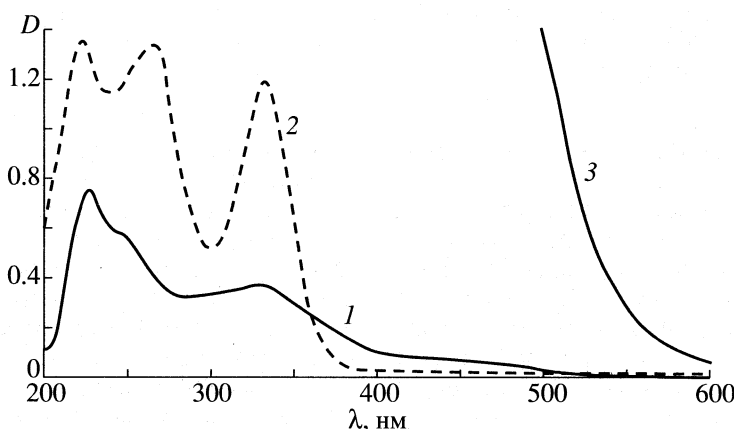


Рис. 2. УФ-спектры систем CdS-цеолит, измеренные для цеолитов с полостной структурой: 1 – NaY, 2 – NaA; 3 – образец сравнения CdS-SiO₂; содержание кадмия 3 мас. %.

ными или кислотными (протонными) центрами. В свою очередь, метод пропитки по влагоемкости свободен от упомянутых выше недостатков и, как было показано в нашей работе [18], может быть успешно применен для получения кластеров CdS в полостях и каналах цеолитов. Однако ранее исследования проводились с применением цеолитов с полостной структурой, в первую очередь, типа А и Y. Таким образом, задачей данной работы было изучение оптических свойств кластеров сульфида кадмия, инкапсулированных в цеолиты с различными типами кристаллической решетки, приготовленных с использованием простого и эффективного метода пропитки по влагоемкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образцов использовали цеолиты типа NaY, NaA, Na-морденит (NaM), KL, а также цеолитоподобные материалы SAPO-5 и AIPO-5. В качестве образца сравнения использовали сульфид кадмия, нанесенный на широкопо-

ристый силикагель, содержание сульфида кадмия в образце сравнения составляло 3 мас. %. Введение кадмия проводили с использованием метода пропитки по влагоемкости по отработанной ранее методике [18]. Синтез кластеров проводили путем обработки кадмийсодержащих образцов в атмосфере H₂S. Образцы подвергали термовакуумной обработке при температурах до 773 К в течение 1 ч, аналогично тому, как описано в [18]. Содержание кадмия составляло 3 и 7 мас. %. Оптические спектры измеряли на приборе Specord M 40 ("Carl Zeiss", Jena). ИК-спектры измеряли на приборе Nicolet Impact 410. Спектроскопические измерения проводили в диффузно-рассеянном свете: спектры обрабатывали с использованием формулы Кубелки–Мунка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1–3 приведены спектры образцов CdS-цеолит для цеолитов различного строения, а также образца сравнения. Видно, что спектр образца сравнения соответствует спектру массивно-

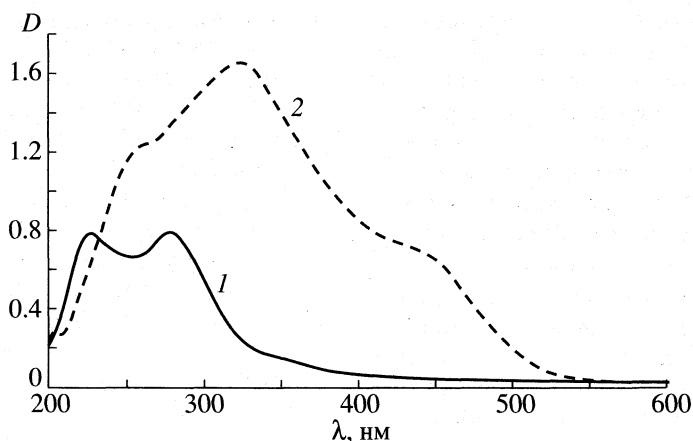


Рис. 3. УФ-спектры систем CdS-цеолит, измеренные для образцов на основе цеолита KL с различным содержанием сульфида кадмия: 1 – 3, 2 – 7 мас. %.

го сульфида кадмия, ширина запрещенной зоны которого составляет ~ 2.5 эВ (~ 500 нм) [19]. В то же время край поглощения для цеолитных образцов существенно смещен в коротковолновую область. На основании этого можно сделать вывод об образовании в цеолитных образцах кластеров CdS [4, 6].

На рис. 1 показаны спектры, полученные для систем CdS-цеолит, характеризующихся наличием в структуре носителя одномерных каналов. Из приведенных данных видно, что спектры образцов на основе цеолитов SAPO-5 и AlPO-5 очень близки. Это можно объяснить тем, что указанные цеолиты обладают одинаковой структурой каркаса, для которой характерно наличие широких каналов диаметром 0.73 нм. В то же время край полосы поглощения в спектре образца CdS-NaM смещен в голубую область в большей степени по сравнению со спектрами образцов CdS-SAPO-5 и CdS-AlPO-5. По всей видимости, это связано с тем, что каналы в решетке морденита более узкие и имеют эллиптическую форму (0.65×0.70 нм), вследствие чего в таких каналах образуются кластеры меньшего размера. При этом следует отметить, что в спектрах образцов с каналной структурой не наблюдается выраженных пиков поглощения, типичных для переходов между молекулярными орбиталями. Область поглощения в УФ-спектрах довольно широкая (~ 0.5 эВ), и картина в целом соответствует электронным переходам зона-зона, что, вероятно, связано со сформировавшейся зонной структурой кластеров CdS в этих образцах.

Образцы на основе цеолитов с полостной структурой обладают существенно отличающимися спектральными характеристиками. Так, для образцов CdS-NaY и CdS-NaA наблюдаются полосы поглощения, характерные для частиц с несформировавшейся зонной структурой (рис. 2,

спектры 1 и 2), т.е. наблюдаются пики поглощения относящиеся, скорее, к электронным переходам с верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО) на нижние свободные молекулярные орбитали (НСМО). Это согласуется с данными, полученными для кластеров сульфида кадмия, синтезированными в коллоидных растворах, и результатами квантово-химических расчетов [4, 5], согласно которым, для кластеров CdS размерами менее 2 нм следует ожидать полос поглощения, соответствующих молекулярным структурам (переход ВЗМО-НСМО), а не зонным переходам, наблюдаемым в оптических спектрах массивных полупроводников.

Авторы работы [20] провели расчет ширины запрещенной зоны и энергии экситона для кластеров различного размера. Из сопоставления их результатов с нашими данными можно сделать вывод, что полоса в области 330 нм вызвана экситонным поглощением кластеров, расположенных в содалитовых ячейках. В свою очередь, поглощение в области 260 нм вызвано переходом электронов с ВЗМО на НСМО этих же кластеров.

Интересные выводы о локализации кластеров CdS можно сделать при варьировании содержания сульфида кадмия. Так, при 3 мас. % CdS в образце CdS-KL в УФ-спектрах наблюдаются пики поглощения, характерные для кластеров CdS, инкапсулированных в цеолитах с полостной структурой (рис. 3, спектр 1). По-видимому, это является результатом локализации кластеров в малых каналах цеолита, состоящих из небольших полосей (ϵ -ячеек [21, 22]). При увеличении концентрации сульфида кадмия от 3 до 7 мас. % в спектрах образца CdS-KL происходит смещение максимума поглощения из области 250–280 нм в область 300–350 нм, и вид спектра становится ближе к наблюдаемому для образцов, обладающих каналной структурой (рис. 3, спектр 2). Следовательно,

при повышении концентрации CdS происходит заполнение главных каналов цеолита KL. Вероятно, при этом образуются кластеры вытянутой формы, длина которых превосходит размер кластеров в ϵ -ячейках, в результате чего "голубой" сдвиг уменьшается. Кроме того, как видно из полученного спектра, зонная структура этих кластеров значительно лучше сформирована.

Следует также обратить внимание на полосу поглощения в области 450 нм, наиболее ярко выраженная для образцов, содержащих 7 мас. % сульфида кадмия (рис. 3, спектр 2), по-видимому, обусловленная либо наличием больших частиц CdS на внешней поверхности цеолита, либо образованием кластеров нестехиометрического состава. В работе [8] было показано, что для кластеров состава $\text{Cd}_6\text{S}_4^{4+}$ в цеолите типа Y интенсивное поглощение начинается в области 450 нм.

Один из авторов выражает благодарность фирме Haldor-Topsøe за финансовую поддержку исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clusters and Colloids From theory to applications / Ed. by Cünter Schmid. N.Y.; Basel: Cambridge: Tokyo: VCH, 1994.
2. Srdanov V.I., Blake N.P., Markgaber D. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 85. P. 115.
3. Ozin A.G. // Adv. Materials. 1992. 4. № 10. P. 612.
4. Weller H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V. 32. P. 41.
5. Nozik A.J., Williams F., Nenadovic M.T. et al. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 397.
6. Herron N., Wang Y., Eddy M.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 530.
7. Stramel R.D., Nakamura T., Thomas J.K. // Farad. Trans. I. 1988. V. 84. № 5. P. 1287.
8. Ozin G.A., Steele M.R., Holmes A.J. // Chem. Mater. 1994. № 6. P. 999.
9. Yanagida S., Kawakami H., Midory Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1995. V. 68. № 7. P. 1811.
10. Eggins B.R., Robertson P.K.J., Stewart J.H., Woods E. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1993. № 4. P. 349.
11. Джабиев Т.С., Усков А.М. // Журн. физ. химии. 1991. V. 65. № 4. С. 1039.
12. Mills A., Williams G. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1987. № 8. P. 606.
13. Wang Y., Herron N. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 257.
14. Wang Y., Suna A., Mahler W., Kasowski R. // J. Chem. Phys. 1983. V. 87. № 12. P. 7315.
15. Tkachenko O.P., Spiro E.S., Schulz-Ekloff G., Jaeger N.I. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. № 21. P. 3987.
16. Steele M.R., Macdonald P.M., Ozin G.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 7285.
17. Ozin G.A., Kuperman A., Stein A. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1989. V. 28. № 3. P. 359.
18. Толкачев Н.Н., Стахеев А.Ю., Кумов Л.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1497.
19. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
20. Rama Krishna M.V., Friesner R.A. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 11. P. 8309.
21. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
22. Meier W.M., Olson D.H. / Atlas of Zeolite structure types. 3th revised ed. 1992.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.123.4:547.65

**ЭКСТРАКЦИЯ НАФТОЛОВ СМЕСЯМИ АЛИФАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ С АКТИВНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ**

© 1999 г. П. Т. Суханов, С. П. Калинин, Я. И. Коренман

Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 08.06.98 г.

Изучена экстракция нафтолов и нитрознафтолов изомольярными смесями нонана и сольватропных компонентов (трибутилфосфат, диоктилфталат), а также нафтолов, нитрознафтолов и 1-нафтолмоносульфокислот смесями гексана и бутанола-1 из водно-солевых растворов. Установлено влияние на характер изотерм экстракции природы активного растворителя смеси, свойств заместителей в нафталиновом кольце и их взаимного положения.

Бинарные смеси растворителей широко применяются для экстракционного извлечения и концентрирования органических, в том числе ароматических соединений из водных сред. Бинарные экстрагенты позволяют существенно изменять количественные параметры межфазного распределения и улучшают гидродинамические характеристики экстракционных систем по сравнению с экстракцией индивидуальными растворителями [1, 2].

Экстракции фенолов смесями растворителей посвящен ряд исследований [3–5]. Изучены бинарные экстрагенты различной природы, в том числе смеси гидрофильных растворителей, образующих самостоятельную фазу в присутствии электролитов [5]. В зависимости от природы компонентов бинарного экстрагента наблюдаются синергетический (возрастание коэффициентов распределения D) или антагонистический (уменьшение D) эффекты, а также аддитивность этих величин [1, 6].

При экстракции нафтолов и их замещенных установлены некоторые явления, не характерные для межфазного распределения одноядерных ароматических гидроксисоединений (фенол, его гомологи и производные). Это объясняется известной неравноценностью атомов углерода в нафталиновом кольце (положения 1, 4, 5, 8 и 2, 3, 6, 7) в отличие от строения бензольного кольца [7]. Кроме того, нафтолы и нитрознафтолы отличаются от фенола и нитрозофенолов параметрами растворимости и гидрофобности, что также влияет на распределение в системе органический растворитель – вода.

Цель данной работы – установление общих закономерностей экстракции нафтолов, их нитрозо- и сульфозамещенных из водных растворов смесями, содержащими активные компоненты различной природы и практически инертный раствори-

тель. В отношении нафтолсульфокислот последний можно считать инертным разбавителем.

Методом изомольярных серий изучена экстракция нафтолов и нитрознафтолов смесями нонана с диоктилфталатом (ДОФ) и трибутилфосфатом (ТБФ) из водных растворов, а также нафтолов, нитрознафтолов и 1-нафтолмоносульфокислот смесями гексана с бутанолом-1 из водно-солевых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При выполнении эксперимента применяли растворы нафтолов (10^{-3} – 10^{-4} моль/л, низкие концентрации распределяемых соединений позволяют пренебречь процессами самоассоциации в водной и органической фазах), приготовленные из препаратов, дважды перекристаллизованных из воды или гептана. Препараты идентифицировали по температурам плавления (1- и 2-нафтолы, 1-нитрозо-2-нафтол и 2-нитрозо-1-нафтол) и молярным коэффициентам светопоглощения (нитрознафтолы, 1-нафтол-4-сульфокислота и 1-нафтол-5-сульфокислота). Растворители (гексан, нонан, бутанол-1) дважды дистиллировали и идентифицировали по показателям преломления; сольватропные компоненты (ТБФ и ДОФ) – коммерческие препараты квалификации “х. ч.”.

Коэффициенты распределения устанавливали в соответствии с известными рекомендациями [8, 9]. Фотометрическое определение нафтолов и 1-нафтолмоносульфокислот проводили по реакции с 4-аминоантипирином в присутствии аммонийной буферной смеси и окислителя (персульфат аммония). Нитрознафтолы определяли по собственной окраске в присутствии NH_4OH .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При экстракции нафтолов смесями нонана с ДОФ или ТБФ наблюдаются синергетические эффекты (рис. 1а, 1в). Изотермы не имеют четко выраженного максимума во всем интервале содержания сольвотропных компонентов в смеси. С повышением их концентрации происходит постепенное увеличение коэффициентов распределения. Характер изотерм, а также "инертность" и неполярность нонана позволяют сделать вывод о том, что в данных системах синергетический эффект объясняется деассоциацией сольвотропного компонента смеси, неводная среда (нонан) служит практически инертным разбавителем.

Внутримолекулярные взаимодействия ОН- и NO-групп обуславливают иной механизм экстракции нитрознафтолов [10]. В системах ДОФ – нонан экстракция изомеров описывается одноподобными изотермами с пологими участками.

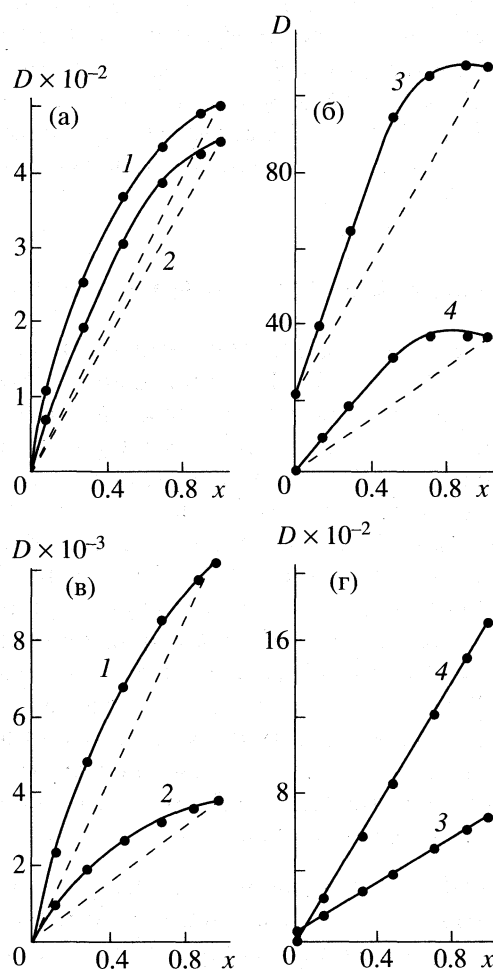


Рис. 1. Изотермы экстракции 1- (I) и 2- (II) нафтолов, 1-нитрозо-2-нафтола (III) и 2-нитрозо-1-нафтола (IV) смесями нонана с диоктилфталатом (а, б) и трибутилфосфатом (в, г); пунктир – линии аддитивности; x – мол. доли второго компонента смеси.

При увеличении содержания ДОФ в смеси до 0.5–1.0 мол. доли коэффициенты распределения нитрознафтолов практически не изменяются вплоть до эквимольного соотношения компонентов (рис. 1б).

При экстракции нитрознафтолов смесями нонана с ТБФ наблюдается аддитивность коэффициентов D (рис. 1г), т.е. изменение степени ассоциированности сольвотропного компонента не сопровождается изменениями коэффициентов распределения нитрознафтолов по сравнению с аддитивной величиной.

Независимо от природы распределяемых соединений и состава бинарного экстрагента повышение концентрации сольвотропного компонента приводит к возрастанию коэффициентов распределения. Это обусловлено образованием в органической фазе молекулярных комплексов нафтолов с ДОФ или ТБФ.

Метод изомольных серий позволяет оценить стабильность образующихся комплексов с учетом коэффициентов распределения в системах с индивидуальным разбавителем. Константа образования комплексов $K = (D_c - D)/Dc_{\text{орг}}^n$ [2], где D и D_c – коэффициенты распределения в отсутствие и в присутствии сольвотропного компонента, n – сольватное число, $c_{\text{орг}}$ – содержание сольвотропного компонента. После логарифмирования уравнение приобретает вид

$$\lg \frac{(D_c - D)}{D} = \lg K + n \lg c_{\text{орг}}.$$

Методом наименьших квадратов рассчитаны $\lg K$ и сольватные числа (угловой коэффициент). Установлено, что при экстракции нафтолов и нитрознафтолов в изученных системах сольватные числа практически равны 1, т.е. одна молекула распределяемого соединения сольватируется одной молекулой ДОФ или ТБФ. Приводим константы образования молекулярных комплексов 1-(I) и 2-(II) нафтолов, 2-нитрозо-1-нафтола (III) и 1-нитрозо-2-нафтола (IV) с сольвотропными компонентами:

Нафтол	I	II	III	IV
$K_{\text{ТБФ}} \times 10^{-2}$	36.0	22.0	8.00	0.30
$K_{\text{ДОФ}}$	200	234	30.5	5.5

Наиболее устойчивые молекулярные комплексы образуются при экстракции 1- и 2-нафтолов смесями нонана с ТБФ ($K \sim 10^3$). Внутримолекулярная водородная связь между ОН- и NO-группами приводит к снижению степени взаимодействия нитрознафтолов с электронодонорными атомами кислорода сольвотропных компонентов – фосфорильным (ТБФ) или карбонильным (ДОФ) кислородом. По этому константа образования мо-

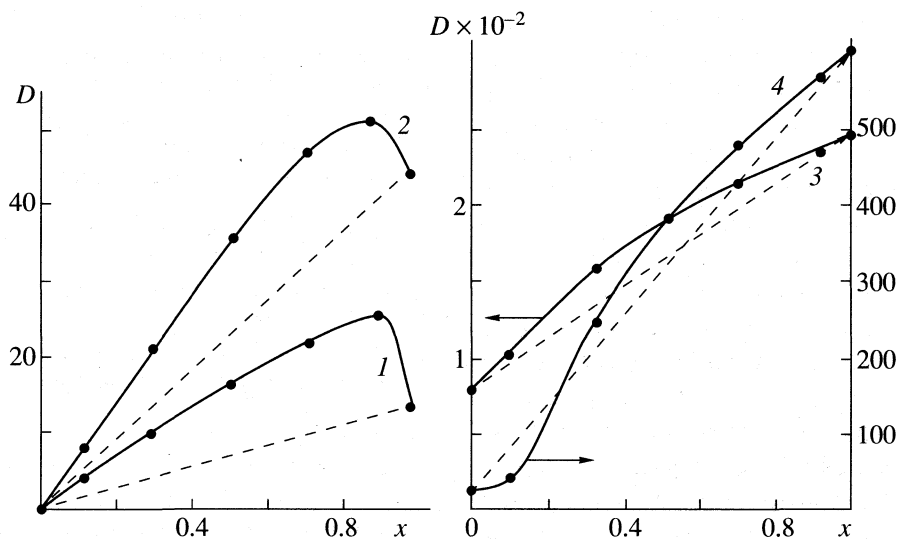


Рис. 2. Изотермы экстракции 1-нафтол-4-сульфоокислоты (1), 1-нафтол-5-сульфоокислоты (2), 1-нитрозо-2-нафтола (3) и 2-нитрозо-1-нафтола (4) смесями гексана с бутанолом-1 из насыщенных растворов NaCl; пунктир – линия аддитивности.

лекулярных комплексов нитрознафтолов на несколько порядков ниже, чем для нафтолов. Практически равновелики константы образования комплексов 1-нитрозо-2-нафтола с ТБФ и 2-нитрозо-1-нафтола с ДОФ.

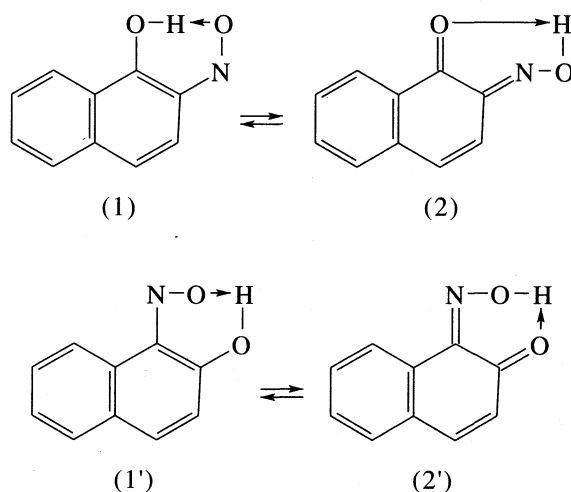
Введение в гидрофобный растворитель гидрофильных экстрагентов приводит к изменению механизма распределения органических соединений [11].

Изучена экстракция нитрознафтолов и 1-нафтолмоносульфоокислот смесями гексана с бутанолом-1 из водно-солевых растворов (насыщенный раствор NaCl). Установлено влияние соли (природа катиона и концентрация) на экстракцию 1- и 2-нафтолов гексан-бутанольными смесями [9]. Изотермы экстракции описываются типичными синергетическими кривыми с четко выраженными максимумами, смещенными в сторону преобладания в смеси активного компонента (0.3 мол. доли гексана и 0.7 мол. доли бутанола-1). Максимум на изотермах, например, спирт – сложный эфир, интерпретируется как следствие образования в органической фазе смешанных сольватов [2, 3].

При экстракции нафтолов смесями гексана с бутанолом-1 образование таких сольватов маловероятно, так как углеводороды не способны образовывать водородные связи. Поэтому максимум на изотерме экстракции представляется как результат распределения гидратосольватов [11, 12]. Бутанол-1 относительно хорошо растворим в воде (9 г в 100 г H_2O , $15^\circ C$), образует с ней устойчивые гидраты [13]. Введение соли в водный раствор приводит лишь к частичной дегидратации спирта, поэтому при экстракции нафтолов максимум на изотермах можно объяснить образованием в органической фазе моно- и дигидратосольватов.

Экстракция 1-нафтолмоносульфоокислот также описывается синергетическими кривыми с максимумом, соответствующим содержанию 0.1 мол. доли гексана и 0.9 мол. доли бутанола-1 (рис. 2). Лиофильная сульфогруппа снижает коэффициенты распределения 1-нафтолмоносульфоокислот по сравнению с 1-нафтолом на два порядка, введение высаливателя практически не влияет на экстракцию нафтолсульфоокислот [14], электролит высаливает только гидрофильный спирт. Сульфогруппа в 4- и 5-положениях исключает образование внутримолекулярных Н-связей, поэтому смещение максимумов происходит за счет изменения степени взаимодействия распределяемого соединения со спиртом, возможно образование в экстракте ассоциатов $(BuOH \cdot H^+ \cdot xH_2O - C_{10}H_6OHSO_3^-)$ [12].

Нитрознафтолы находятся в растворах в двух равновесных формах [10, 15] – нафталиновой (1, 1') и хиноноксимной (2, 2'):



ОН-Группа в 1-положении (2-нитрозо-1-нафтол) обуславливает наибольшую вероятность существования этого соединения в форме 2. Такие равновесия влияют на количественные параметры распределения нитрозонафтолов при экстракции индивидуальными растворителями [2], а также на характер изотерм экстракции изомеров (рис. 2). При содержании 0.5–1.0 мол. доли бутанола-1 в смеси коэффициенты распределения 2-нитрозо-1-нафтола в 2–2.7 раза выше величин D для изомера. При содержании до 0.2 мол. доли спирта в смеси наблюдается антагонистический эффект (изотерма экстракции 2-нитрозо-1-нафтола имеет S-образный вид). Дальнейшее увеличение содержания спирта приводит к возрастанию коэффициентов распределения по сравнению с аддитивной величиной. Синергетическая кривая при экстракции 1-нитрозо-2-нафтола не имеет экстремальных точек – с увеличением содержания активного компонента в смеси экстрагентов коэффициенты распределения возрастают постепенно.

Таким образом, на параметры распределения нафтолов между смесями углеводорода с активным кислородсодержащим растворителем и водой влияют свойства распределяемых соединений (природа заместителей, их взаимное расположение в нафталиновом кольце), а также природа активного компонента смеси. В зависимости от этих факторов экстракция описывается разнотипными изотермами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы жидкостной экстракции / Под ред. Г.А. Ягодина. М.: Химия, 1981. 400 с.
2. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятск. изд-во, 1973. 216 с.
3. Минасянц В.А. Экстракция фенолов бинарными смесями растворителей – закономерности и применение в анализе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВТИ, 1988. 22 с.
4. Коренман Я.И. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 12. С. 2998.
5. Коренман Я.И., Кучменко Т.А., Лубашевская Т.В., Ермолаева Т.Н. // Журн. прикл. химии. 1992. Т.65. № 6. С. 1417.
6. Коренман И.М. Экстракция органических веществ. 2-е изд. Горький: ГГУ, 1973. 159 с.
7. Дональдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М.: Госхимиздат, 1963. 655 с.
8. Коренман Я.И., Суханов П.Т., Калинкина С.П. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 7. С. 1489.
9. Коренман Я.И., Суханов П.Т. // Там же. 1992. Т. 65. № 1. С. 230.
10. Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К. Оксимы. М.: Наука, 1977. С. 25.
11. Егуткин Н.Л., Федорова И.А. Экстракция теофиллина из водных растворов / Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по экстракции. М., 1991. С. 238.
12. Смольская Е.Л., Стоянов Е.С., Егуткин Н.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 3. С. 593.
13. Дакар Г.М. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 12. С. 2177.
14. Коренман Я.И., Суханов П.Т. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 8. С. 1767.
15. Беляев Е.Ю., Гидаспов Б.В. Ароматические нитрозосоединения. Л.: Химия, 1989. 173 с.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 546.31:536:541.22

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ТЕРМО-ЭДС
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ СЛАБОСВЯЗАННОГО
КИСЛОРОДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ © 1999 г. В. Л. Кожевников*, М. В. Патракеев*, Э. Б. Митберг*,
А. А. Лахтин*, И. А. Леонидов*, В. И. Воронин***Российская академия наук, Уральское отделение*** Институт химии твердого тела, Екатеринбург**** Институт физики металлов, Екатеринбург*

Поступила в редакцию 02.06.98 г.

Представлены зависимости парциальной энтальпии слабосвязанного кислорода, электропроводности и термо-ЭДС твердого раствора $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$, где $x = 0, 0.2, 0.4$ и 0.6 , от содержания кислорода в диапазоне температур $600\text{--}850^\circ\text{C}$. Установлено, что рост содержания кобальта приводит к увеличению средней энергии связи подвижного кислорода. Дополнительно обнаружено резкое уменьшение парциальной энтальпии лабильного кислорода при уменьшении его количества в твердом растворе ниже определенного предела. На основании изменения коэффициента термо-ЭДС с уменьшением концентрации кислорода сделан вывод о смене механизма проводимости с примесного на собственный. Изменения термо-ЭДС и электропроводности интерпретировано в рамках модели электронной структуры, включающей две узкие зоны. Показано, что изменение положения доминирующей в проводимости узкой p -зоны в зависимости от содержания кислорода коррелирует с концентрационной зависимостью парциальной энтальпии слабосвязанного кислорода. Установлено, что увеличение количества кобальта в твердом растворе приводит к возрастанию средней энергии связи лабильного кислорода и уменьшению энергии данной зоны.

Одна из активно обсуждаемых в литературе моделей связывает ряд аномалий в поведении слоистых купратов с наличием узкого пика в плотности состояний у потолка валентной зоны. Природа состояний в пике и физические эффекты, ведущие к его возникновению, являются дискуссионными [1, 2], что, однако, не закрывает возможности феноменологического анализа свойств. В частности, учет такой сингулярности при рассмотрении зависимостей термо-ЭДС, электросопротивления и коэффициента Холла от содержания кислорода в закаленных образцах в области температур $100\text{--}300\text{ K}$ позволяет количественно объяснить изменения кинетических свойств с температурой как в индивидуальном купрате $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, так и в допированных производных $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{6+\delta}$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ [3]. В этой связи представляет интерес изучение возможности применения данной модели для интерпретации электронного транспорта в купратах в максимально широком диапазоне изменения внешних параметров, в том числе и при более высоких температурах.

В настоящей работе измерено равновесное содержание кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ в интервале температур $600\text{--}850^\circ\text{C}$ и давлений кислорода $p(\text{O}_2) = 10^{-5}\text{--}1.0$ атм. Полученные данные использованы для расчета парциальной мольной энталь-

пии слабосвязанного кислорода и определения концентрационных зависимостей электропроводности $\sigma(\delta, T)$ и термо-ЭДС $S(\delta, T)$ из экспериментальных изотерм, измеренных в этих же диапазонах температур и давлений в условиях равновесия образцов с газовой фазой. Изменение функций $\sigma(\delta, T)$ и $S(\delta, T)$ в зависимости от параметров δ и T интерпретировано в рамках модели электронной структуры, включающей две широкие и две узкие зоны. Широкие зоны в основном определяют положение химического потенциала, в то время как положение узких зон относительно уровня химического потенциала определяет электронный транспорт. Одновременное описание концентрационных изменений проводимости и термо-ЭДС оказывается возможным при введении зависимости плотности состояний в нижней узкой зоне и ее энергии от содержания кислорода. Показано, что изменение энергии данной зоны с ростом содержания кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ коррелирует с изменением средней энергии связи лабильного кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известные в настоящее время методы не позволяют вырастить достаточно большие монокристаллы купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$, пригодные

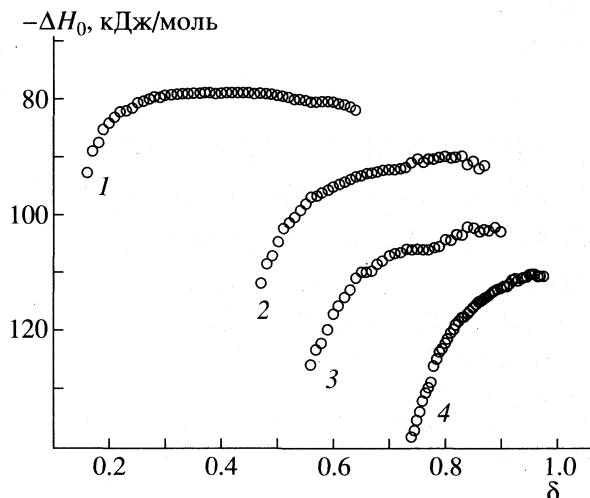


Рис. 1. Зависимости парциальной мольной энтальпии слабосвязанного кислорода от его содержания в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$; $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3) и 0.6 (4).

для высокотемпературных измерений. Поэтому в настоящей работе использованы керамические образцы, полученные в результате твердофазного синтеза. Исходными материалами являлись оксиды Y_2O_3 (99.998%), CuO (99.96%), Co_3O_4 (99.9%) и карбонат бария (99.95%). Плотность керамики составляла $\sim 90\%$ от теоретической. Данные рентгенофазового анализа, порошковой нейтронографии и термического анализа показали отсутствие примесей промежуточных продуктов синтеза в образцах. Для уточнения структурных параметров дополнительно использован метод порошковой нейтронографии. Анализ нейтронографических данных, полученных при комнатной температуре, выполнен с помощью программы, предложенной в работе [4]. Структура синтезированных составов с $x \neq 0$ являлась тетрагональной. Концентрация кобальта, определенная по заселенности структурных позиций Cu(1) в базовой плоскости, соответствовала его номинальному содержанию. Наличия кобальта в позициях Cu(2) не обнаружено. Значение удельного сопротивления образца с $x = 0$ при комнатной температуре составляло ~ 0.6 Ом см, что с учетом анизотропии сопротивления сопоставимо с сопротивлением монокристаллов вдоль плоскости a - b элементарной ячейки.

Содержание кислорода в синтезированных образцах определено методом термогравиметрии с использованием газовой смеси $5\%\text{N}_2 + 95\%\text{N}_2$. Значение абсолютной погрешности в определении величины δ не превышало 0.005. Измерение равновесного содержания кислорода в зависимости от температуры и давления проводили методом кулонометрического титрования [5, 6]. Для снижения экспериментальной погрешности давление кислорода вне измерительной ячейки поддерживали

примерно равным давлению кислорода внутри ячейки во всем исследованном диапазоне давлений кислорода и температуры. В результате значение погрешности определения δ относительно реперной точки (650°C , $p(\text{O}_2) = 1$ атм) не превышало 0.001.

Для измерений высокотемпературной проводимости четырехзондовым методом и определения термо-ЭДС использованы прямоугольные керамические образцы $2 \times 2 \times 18$ мм. Токовые и потенциальные электроды были изготовлены из платины. Температурный градиент составлял ~ 10 К/см. Измеренная термо-ЭДС корректировалась с учетом абсолютных значений термо-ЭДС платины [7]. Измерения, как и в кулонометрических экспериментах, осуществлялись в ячейке из стабилизированного диоксида циркония с униполярной проводимостью по кислороду. Это устройство позволяло менять и независимо контролировать парциальное давление кислорода над образцом. Электрические параметры измерялись с помощью универсального нановольтметра Solartron 7081. Содержание кислорода в образце при заданных давлении кислорода и температуре рассчитывалось по достижении стационарного состояния образца с использованием данных кулонометрического титрования. Управление экспериментом и сбор данных в диапазоне температур 600 – 850°C и давлений кислорода 10^{-5} – 1 атм осуществлялся с помощью компьютера.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Полученные в кулонометрических экспериментах зависимости содержания кислорода δ в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ с $x = 0, 0.2, 0.4$ и 0.6 от парциального давления кислорода в газовой фазе и температуры содержат обширную информацию о термодинамике слабосвязанного кислорода, подробный анализ которой является предметом отдельной публикации. Здесь отметим только, что соответствующие изменения химического потенциала интеркалированного кислорода при его постоянной концентрации в твердом растворе являются практически линейными функциями температуры во всем диапазоне изученных давлений и значений x . Это позволяет пренебречь температурной зависимостью изменений энтальпии и энтропии реакции растворения кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ и определить их значения в зависимости от величины δ из изоконцентрат изменений химического потенциала [8].

На рис. 1 показано определенное из эксперимента изменение парциальной энтальпии раствора кислорода в зависимости от δ при различных значениях x в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ относительно стандартного состояния кислорода в газовой фазе. Видно, что для функций $\Delta H_0(\delta)$ характерно нали-

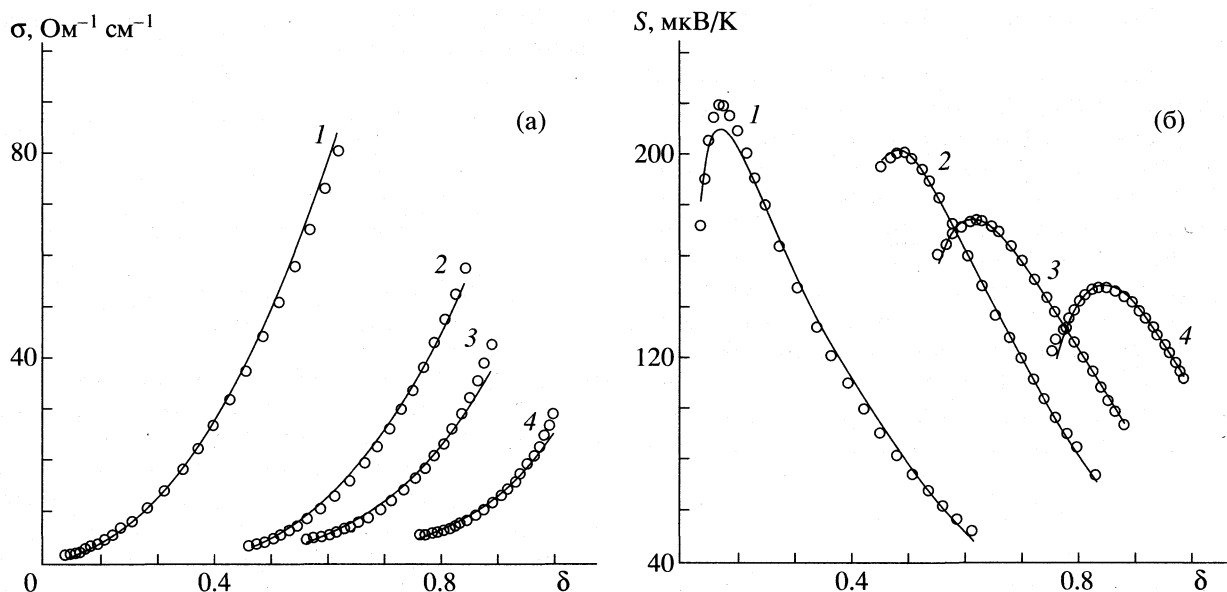


Рис. 2. Зависимости удельной электропроводности и термо-ЭДС от содержания слабосвязанного кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ при 700°C ; $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 1–4 – см. рис. 1; линии – результаты расчета.

чие концентрационных интервалов δ , на которых парциальная энтальпия практически не изменяется с содержанием кислорода. Такое поведение энтальпии типично для лабильных ионов кислорода в базовой плоскости купратов со структурой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ [9–11]. Замещение меди $\text{Cu}(1)$ в базовой плоскости кобальтом приводит к уменьшению парциальной энтальпии, т.е. увеличению средней энергии связи ионов растворенного кислорода. Помимо этого, при фиксированных значениях x наблюдается дополнительное резкое уменьшение $\Delta H_0(\delta)$ при снижении концентрации кислорода ниже некоторой величины, зависящей от содержания кобальта.

Измерения проводимости и термо-ЭДС при различных значениях давления кислорода в газовой фазе и температуры проводили в изотермическом режиме. Построенные с помощью кулонометрических данных концентрационные зависимости проводимости σ и термо-ЭДС S при 700°C показаны на рис. 2. Подобные функциональные зависимости σ и S от δ получены и при других температурах в исследованном температурном диапазоне. С ростом содержания кислорода в образце проводимость увеличивается примерно по параболическому закону. Термо-ЭДС, являясь положительной, увеличивается при уменьшении содержания кислорода до значений δ , соответствующих началу быстрого уменьшения функций $\Delta H_0(\delta)$, и затем начинает быстро уменьшаться, обнаруживая сильную зависимость от температуры и тенденцию к смене знака, что указывает на появление носителей заряда n -типа и начало перехода проводимости с примесного режи-

ма на собственный [12, 13]. Ранее при анализе данных для индивидуального купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ нами показано, что концентрационные зависимости σ и S могут быть весьма точно описаны исходя из модели одноэлектронного спектра, представленного на рис. 3 [14]. Ниже приводятся основные соотношения, используемые в дальнейшем для интерпретации поведения высокотемпературной электропроводности и термо-ЭДС в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$.

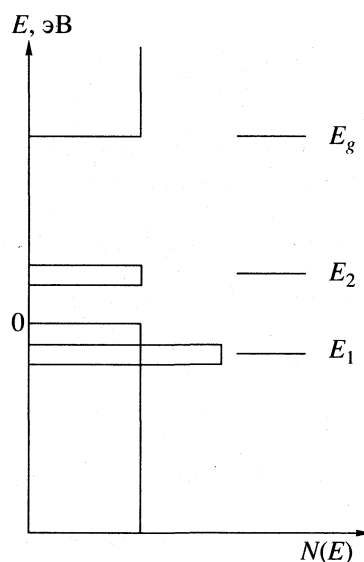


Рис. 3. Схема плотности электронных состояний, принятая в данной работе.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Предполагается, что при достаточно большом содержании кислорода проводимость в основном идет по узкой зоне *p*-типа (СВ1), расположенной у потолка валентной зоны. Следуя [15], мы связываем появление дополнительных носителей (электронов) с наличием узкой зоны *n*-типа (СВ2), расположенной выше зоны СВ1. С целью упрощения зоны полагаются прямоугольными, т.е. считается, что плотность состояний не зависит от энергии. Валентная зона моделируется полубесконечной полосой, отделенной щелью E_g от такой же верхней широкой зоны. Концентрация носителей по зонам рассчитывается из общего соотношения

$$n = \int f(E)N(E)dE, \quad (1)$$

где $f(E) = \{1 + \exp[(E - \mu)/k_B T]\}^{-1}$ обозначает функцию распределения, μ -химический потенциал электронов и $N(E)$ – плотность одноэлектронных состояний с энергией E . В рассматриваемой модели $N(E) = \text{const}$ в пределах каждой зоны (N_1, N_2 для СВ1 и СВ2 и N_p, N_n – для нижней и верхней широких зон соответственно). Интегрирование выражения (1) приводит к аналитическим выражениям для числа носителей в зонах, а численное решение уравнения электронейтральности позволяет рассчитать положение химического потенциала в зависимости от температуры, содержания кислорода и зонных параметров. Независимо от механизма переноса электропроводность и термо-ЭДС могут быть описаны известными выражениями

$$\sigma = \int \sigma(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE, \quad (2)$$

$$S = \frac{1}{\sigma} \frac{k_B}{e} \int \frac{E - \mu}{k_B T} \sigma(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE, \quad (3)$$

где $\sigma(E)$ обозначает вклад энергетического интервала $[E, E + dE]$ в проводимость. Эту функцию можно представить в виде $\sigma(E) = \gamma(E)N(E)$, где коэффициент $\gamma(E)$ в общем случае зависит от энергии. Считая, что в пределах узких зон этой зависимостью можно пренебречь, получаем в результате интегрирования (2) выражения для проводимости по узким зонам

$$\sigma_{1,2} = \gamma_{1,2} N_{1,2} \left[\{1 + \exp[(E_{1,2} - W_{1,2} - \mu)/k_B T]\}^{-1} - \{1 + \exp[(E_{1,2} + W_{1,2} - \mu)/k_B T]\}^{-1} \right], \quad (4)$$

где параметры γ_1 и γ_2 пропорциональны подвижностям носителей, а символы $E_{1,2}$ и W_1 обозначают положение центра и полуширину соответствующих зон СВ1 и СВ2. Соотношение (3) позволяет

аналогично получить выражения для парциальных вкладов узких зон в термо-ЭДС

$$S_{1,2} = \frac{\gamma_{1,2} N_{1,2}}{e T \sigma_{1,2}} \left(\frac{E_{1,2} - W_{1,2} - \mu}{1 + \exp[-(E_{1,2} - W_{1,2} - \mu)/k_B T]} - \frac{E_{1,2} + W_{1,2} - \mu}{1 + \exp[-(E_{1,2} + W_{1,2} - \mu)/k_B T]} + k_B T \ln \frac{1 + \exp[-(E_{1,2} - W_{1,2} - \mu)/k_B T]}{1 + \exp[-(E_{1,2} + W_{1,2} - \mu)/k_B T]} \right). \quad (5)$$

Используя выражения (4), (5), можно определить суммарную проводимость и термо-ЭДС. Выражения для вкладов широких зон в проводимость и термо-ЭДС можно также получить из (2), (3), пренебрегая зависимостью рассеяния от энергии и полагая бесконечным соответствующий предел интегрирования. Безусловно, как крайне схематичное описание формы плотности состояний, так и пренебрежение энергетической зависимостью коэффициентов $\gamma(E)$ являются довольно грубыми приближениями, применение которых, однако, оправдывается при дальнейшем сравнении с экспериментом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В принятой модели фигурирует ряд параметров. Значения для некоторых из них можно выбрать на основании независимых исследований. Так, результаты зонных расчетов показывают, что характерная плотность одноэлектронных состояний у потолка валентной зоны в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ составляет ~ 10 (эВ яч) $^{-1}$ [16]. Поэтому для плотностей состояний по широким зонам, фигурирующим в модели, принято данное значение. Величина щели E_g между этими зонами принята равной 1.5 эВ, в соответствии с данными спектроскопических экспериментов [17]. В качестве первого приближения предполагалось также, что состояния у краев широких зон сильно локализованы и не вносят вклада в проводимость. Ширина узких зон принята равной ~ 0.05 эВ, что соответствует верхнему пределу для СВ1 при $\delta \rightarrow 0$ по данным [3]. На первой стадии расчетов плотность состояний в узких зонах полагалась постоянной и также равной 10 (эВ яч) $^{-1}$. Варьируемыми параметрами являлись лишь положения узких зон относительно потолка валентной зоны и значения коэффициентов подвижности дырок в СВ1 и электронов в СВ2.

Используя эту простейшую параметризацию, удается удовлетворительно, т.е. с отклонением 20–30% от экспериментальных данных, описать изменение термо-ЭДС в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ с изменением содержания кислорода при условии расположения центра зоны СВ2 на ~ 0.2 эВ выше потолка валентной зоны и смещении центра зоны

СВ1 от ~ 0.3 до ~ 0.6 эВ ниже потолка валентной зоны по мере роста содержания кобальта. Однако проводимость при этом линейно возрастает с увеличением δ , что не соответствует эксперименту. Заметим, что интеркалированный кислород приносит с собой не только избыточные дырки, но и дополнительные состояния. Следуя работам [18–21], мы предполагаем, что это приводит к росту плотности состояний в зоне СВ1 и изменению их энергии в основном в области малых содержаний кислорода. Для описания концентрационной зависимости плотности состояний в СВ1 принято линейное приближение $N_1 = 10 + 10\delta$. Варьируемыми при дальнейшем расчете являлись только коэффициенты подвижности γ_1, γ_2 и изменение положения центра зоны СВ1 в зависимости от δ . Положение зоны СВ2 было неизменным и соответствовало энергии ~ 0.2 эВ.

Минимизация отклонений расчетных зависимостей $S(\delta, T)$, $\sigma(\delta, T)$ от экспериментальных значений проводилась по всему массиву полученных данных. На рис. 2 в качестве примера показано сравнение расчетных и экспериментальных изотерм проводимости и термо-ЭДС при 700°C . С учетом принятых грубых допущений аппроксимация экспериментальных данных представляется достаточно удовлетворительной во всем исследованном диапазоне температур. Положение центра зоны СВ1, вытекающее из расчета, показано на рис. 4. Видно, что увеличение содержания кобальта приводит к ее смещению вглубь валентной зоны. Численный расчет позволяет учесть вклад в проводимость дырок и электронов в широких зонах. Однако результаты меняются незначительно, поскольку коэффициенты подвижности соответствующих носителей оказываются более чем на три порядка меньше, чем в узких зонах.

Не оказывая существенного влияния на транспорт, наличие широких зон тем не менее является весьма важным, поскольку в основном определяет ход химического потенциала при изменении температуры и содержания кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3-x\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$. Понижение температуры уменьшает химический потенциал при $x = 0$ так, что при $T \sim 300$ К и $\delta > 0.3$ он попадает в пределы зоны СВ1. В этих условиях вкладом электронов в зоне СВ2 в проводимость можно пренебречь, и для анализа кинетических свойств необходимо применять подход [3], учитывающий детали строения зоны СВ1. Интересно отметить, что наличие не зависящего от δ вклада в плотность состояний в СВ1 приводит к тому, что химический потенциал в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при ~ 300 К, постепенно уменьшаясь, пересекает центр зоны СВ1 при значениях δ несколько меньше единицы. Это соответствует наблюдаемому в эксперименте [3] почти линейному в данной области уменьшению

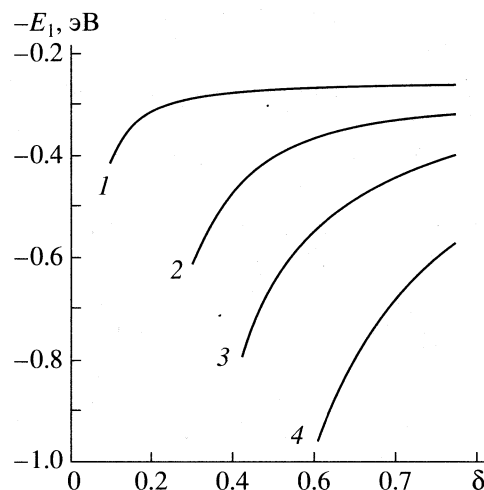


Рис. 4. Зависимости изменения положения центра зоны СВ1 от содержания кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$; 1–4 — см. рис. 1.

термо-ЭДС с ростом δ до нуля и повторной смене знака носителей при $\delta > 0.97$. Также обращает на себя внимание сходство зависимостей от δ энергии зоны СВ1 (рис. 4) и энтальпии подвижного кислорода (рис. 1), при различных содержаниях кобальта. Это свидетельствует в пользу того, что свойства электронных дырок в зоне СВ1 в существенной мере зависят от средней энергии слабо-связанного кислорода.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32510) и фонда U.S. Civilian Research & Development Foundation (грант RC1-215). Один из авторов (Э.Б.М.) также признателен Международной научно-образовательной программе за поддержку работы в рамках гранта A97-1839.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Markiewicz R.S. // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58. № 8. P. 1179.
2. Wilson J.A. // J. Phys. Cond. Matter. 1997. V. 9. P. 6061.
3. Gasumyants V.E., Kaidanov V.I., Vladimirskaia E.V. // Physica C. 1995. V. 248. P. 255.
4. Rodrigues-Carvajal J. // Physica B. 1993. V. 192. P. 55.
5. Патракеев М.В., Леонидов И.А., Лахтин А.А. и др. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 611.
6. Patrakeeve M.V., Leonidov I.A., Lakhtin A.A. et al. // J. Solid State Chem. 1995. V. 120. P. 146.
7. Cusack N., Kendall P. // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 72. P. 898.
8. Meuffels P., Naeven R., Wenzl H. // Physica C. 1989. V. 61. P. 539.
9. Ishizuka H., Idemoto Y., Fueki K. // Ibid. 1992. V. 195. P. 145.

10. *Patrakeeve M.V., Leonidov I.A., Kozhevnikov V.L. et al.* // Ibid. 1993. V. 210. P. 213.
11. *Patrakeeve M.V., Leonidov I.A., Kozhevnikov V.L.* // Solid State Ionics. 1995. V. 82. P. 5.
12. *Su M.Y., Elsbernd C.E., Mason T.O.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. P. 415.
13. *Leonidov I.A., Blinovskov Y.N., Flyatau E.E. et al.* // Physica C. V. 158. P. 287.
14. *Mitberg E.B., Patrakeeve M.V., Lakhtin A.A. et al.* // Proc. 5th Intern. Res. Workshop MSU-HTSC V. Moscow. Russia. March 24–29. 1998. P. W-67.
15. *Fisher B., Genossar J., Patlagan L. et al.* // Physica C. 1989. V. 162–164. P. 1207.
16. *Massida S., Yu J., Freeman A.J. et al.* // Phys. Lett. 1987. V. 122. P. 198.
17. *Sawatzky G.A.* // Int. J. Mod. Phys. 1988. V. 1. P. 779.
18. *Matsumoto H., Sasaki M., Tachiki M.* // Solid State Comm. 1989. V. 71. P. 829.
19. *Lopez-Aguilar F., Costa-Quintana J.* // J. Less-Comm. Met. 1990. V. 164–165. P. 1473.
20. *Jichu H., Matsuura T., Kuroda Y.* // J. Phys. Soc. Japan. 1989. V. 58. P. 4280.
21. *Hirsh E., Marsiglio F.* // Physica C. 1992. V. 195. P. 355.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.37

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИКЕТОНОВ В ПОРИСТОМ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

© 1999 г. С. А. Багнич

Академия наук Беларуси, Институт молекулярной и атомной физики, Минск

Поступила в редакцию 02.06.98 г.

Исследована фосфоресценция молекул типа дикетонов в различных твердых растворах, введенных в пористую матрицу натриевоборосиликатного стекла. В качестве молекул активатора использованы молекулы диацетила, бензила и его диметиламинопроизводные. В результате исследования спектрально-кинетических характеристик их фосфоресценции показано, что влияние матрицы на фосфоресценцию молекул типа дикетонов ослабевает по мере увеличения размера их боковых заместителей.

В результате исследования влияния природы растворителя на спектрально-кинетические характеристики фосфоресценции ароматических карбонильных соединений в пористом стекле [1] было обнаружено, что при введении в золь-гелевое стекло растворов бензальдегида и бензофенона фосфоресценция этих соединений испытывает совершенно различные по характеру изменения. Как показано в работе [1], причиной этого различия может быть уменьшение эффективности взаимодействия с центрами адсорбции матрицы при переходе от молекулы бензальдегида к молекуле бензофенона. Изучению влияния боковых заместителей в молекулах типа дикетонов на эффективность их взаимодействия со стенками пористой матрицы и посвящена настоящая работа.

Затем стекла извлекали из раствора, обмывали в чистом растворителе, обсушивали и помещали в кювету, из которой откачивали воздух.

Регистрацию спектров люминесценции производили на спектрометре СДЛ-2. Для исследования кинетики затухания фосфоресценции в качестве источника возбуждения использовали азотный лазер фирмы Lambda Physik ($\lambda_t = 337$ нм). Кинетику регистрировали фотоэлектрически с использованием фотоумножителя ФЭУ-118 и цифрового запоминающего осциллографа С9-8, связанного с ДВК-3. Представленные в работе кинетики получены в результате усреднения по 100 импульсам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали фосфоресценцию молекул диацетила, бензила, 4-(N-диметиламино)бензила и 4,4-(N,N-диметиламино)бензила, структурные формулы которых представлены на рис. 1. В качестве матриц использовали образцы пористого стекла, полученного выщелачиванием натриевоборосиликатного стекла [2]. В представлении модели хаотически расположенных сфер [3] они обладают следующими характеристиками: средний диаметр пор 70 Å, концентрация пор 2×10^{18} см⁻³, удельная поверхность 150 м²/см³, суммарный объем пор 0.25–0.27 см³/см³.

Образцы пористого стекла, выдержанные перед использованием в вакуумном шкафу в течение 1 ч при 100°C, помещали в раствор, содержащий необходимое количество вещества. После обезгаживания в процессе не менее пяти циклов замораживание–откачка–размораживание образцы ос-

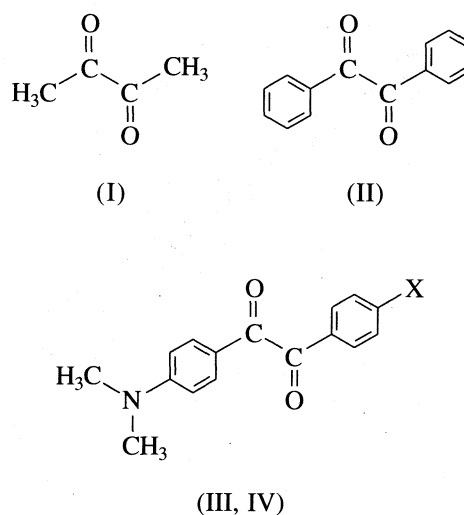


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений: I – диацетил, II – бензил, III – 4-(N-диметиламино)бензил (X = H), IV – 4,4-(N,N-диметиламино)бензил (X = N(CH₃)₂).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 и 3. представлены спектры фосфоресценции диацетила и кинетики ее затухания для трех растворителей: этанола, диметилформамида и толуола. Эти растворители относятся к различным классам и характеризуются различной эф-

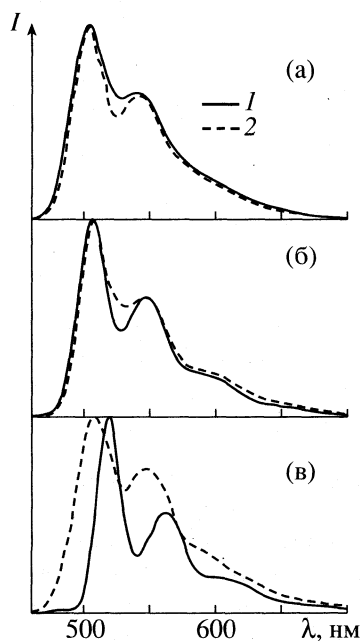


Рис. 2. Спектры фосфоресценции твердых растворов диацетила (1) и растворов диацетила в пористом натриевоборосиликатном стекле (2) в различных растворителях: а – диметилформамид, б – этанол, в – толуол, $T = 77$ К, концентрация диацетила $c = 0.01$ моль/л, $\lambda_{\text{возб}} = 420$ нм.

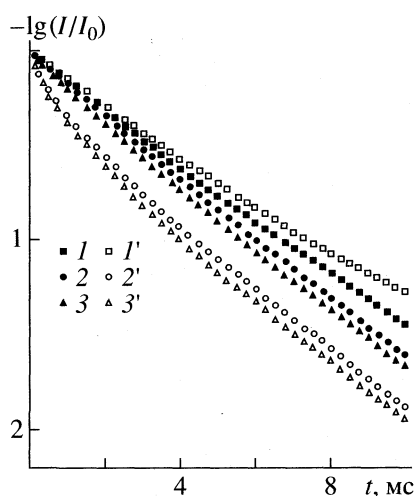


Рис. 3. Кинетические кривые затухания фосфоресценции твердых растворов диацетила (1–3) и его растворов в пористом стекле (1'–3') в различных растворителях: 1, 1' – диметилформамид, 2, 2' – этанол, 3, 3' – толуол, $T = 77$ К, $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм.

фективностью сольватации с исследуемыми в работе молекулами. Толуол является апротонным растворителем, молекулы которого имеют незначительный дипольный момент [4]. Этанол и диметилформамид относятся к протолитическим растворителям. Однако если в случае этанола можно ожидать образование водородной связи между гидроксильными группами спирта и карбонильными группами молекул дикетонов, то в случае диметилформамида возможно лишь диполь-дипольное взаимодействие между молекулами растворителя и активатора. Очевидно, что различие свойств используемых растворителей и обусловлены наблюдаемые различия в изменении спектрально-кинетических характеристик фосфоресценции диацетила, происходящие при введении этих растворов в пористое натриевоборосиликатное стекло.

Введение в натриевоборосиликатное стекло раствора диацетила в диметилформамиде сопровождается увеличением глубины провала между полосами в спектре его фосфоресценции и уменьшением скорости ее затухания. Необходимо отметить, что аналогичные изменения наблюдались для фосфоресценции бензальдегида и бензофенона при введении их раствора в том же растворителе в пористую золь-гелевую матрицу [1]. В работе [1] такое изменение объясняется изменением свойств растворителя, обусловленным взаимодействием карбонильных групп молекул диметилформамида со стенками пористой матрицы. Тот факт, что характер изменения фосфоресценции диацетила в диметилформамиде совершенно противоположен наблюдаемому для растворов диацетила в этаноле и толуоле (см. рис. 2 и 3), служит еще одним подтверждением объяснения, представленного в работе [1].

При введении этанольного раствора диацетила в пористое стекло происходят уширение полос в спектре его фосфоресценции и увеличение скорости ее затухания. Еще большие изменения наблюдаются при введении в натриевоборосиликатное стекло раствора в толуоле. Помимо уширения полос в спектре фосфоресценции происходит его сдвиг в коротковолновую сторону на 11 нм. Кинетика затухания фосфоресценции диацетила близка к наблюдаемой и в случае этанольного раствора (см. рис. 3).

Обнаруженные здесь изменения спектрально-кинетических характеристик фосфоресценции диацетила, как и в случае бензальдегида и бензофенона, обусловлены взаимодействием молекул активатора с центрами адсорбции матрицы. Усиление же эффектов при переходе от этанола к толуолу обусловлено проявлением ослабления сольватации молекул диацетила в растворе.

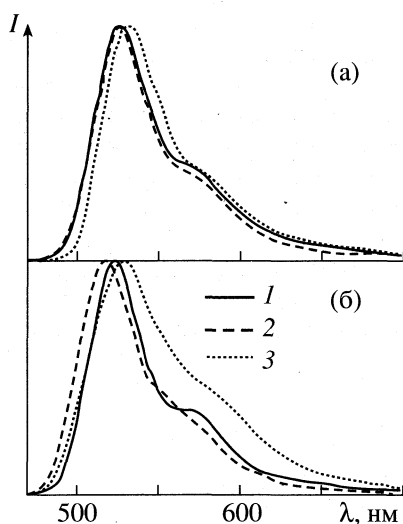


Рис. 4. Спектры флуоресценции растворов бензила (I) и его растворов в пористом стекле (2) в различных растворителях (а – диметилформамид, б – толуол), а также в сухих образцах (3).

На рис. 4 и 5 представлены спектры флуоресценции бензила и кинетики ее затухания в тех же растворителях. В случае растворов бензила в диметилформамиде и в этаноле введение их в натриевоборосиликатное стекло никак не влияет на спектрально-кинетические характеристики ее флуоресценции. Для раствора в толуоле спектр флуоресценции бензила смещается в коротковолновую сторону на 6 нм. Кинетика характеризуется наличием более быстрой составляющей на малых временах. На временах, больших 1 мс, она практически совпадает с наблюдаемой для твердого раствора в толуоле. Сравнение данных рис. 2–5 показывает, что переход от молекулы диацетила к молекулам бензила сопровождается ослаблением влияния матрицы на спектрально-кинетические характеристики их флуоресценции.

Помимо образцов с растворителем в случае бензила исследовали также сухие образцы, полученные путем сушки в вакууме при 90°C в течение 2 ч. Для всех образцов такая процедура приводит к размытию спектра флуоресценции бензила и сдвигу его в красную область на 4–5 нм относительно спектров, полученных для твердых растворов в соответствующих растворителях. При этом резко возрастает скорость затухания свечения. Увеличение скорости затухания флуоресценции в сухих образцах подтверждает, что увеличение скорости затухания, наблюдаемое при введении в пористое стекло раствора бензила в толуоле, обусловлено взаимодействием его молекул со стенками матрицы.

Из рис. 5 видно, что скорость затухания в сухих образцах несколько различается для разных об-

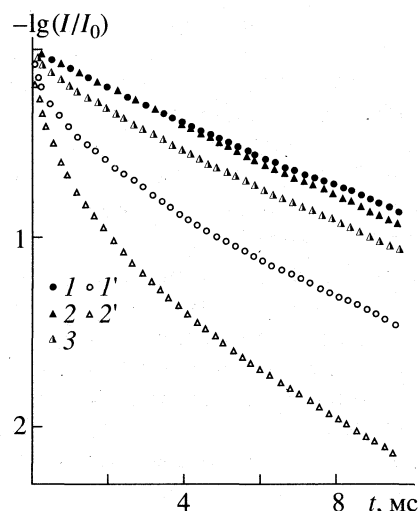


Рис. 5. Кинетические кривые затухания флуоресценции растворов бензила (1, 2) и его раствора в толуоле в пористом стекле (3), а также флуоресценции бензила в сухих образцах (1', 2'); 1 – раствор в диметилформамиде, 2 – в толуоле.

разцов. Наибольшая скорость затухания наблюдается для образца, содержащего первоначально раствор бензила в этаноле. Близким к нему является затухание в образце, который содержал раствор в толуоле. Наименьшая скорость затухания

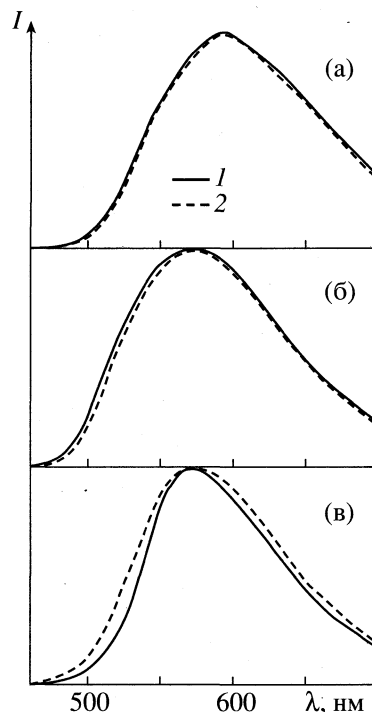


Рис. 6. Спектры флуоресценции растворов 4,4-(N,N-диметиламино)бензила (1) и его растворов в пористом стекле (2) в различных растворителях: а – диметилформамид, б – этанол, в – толуол.

имеет место в случае раствора в диметилформамиде. Эти различия связаны с тем, что при сушке в одинаковых условиях из матрицы удаляется различное количество растворителя. Если учесть, что температура кипения диметилформамида значительно больше температур кипения этанола и толуола, картина, описанная выше, становится вполне понятной.

Исследование фосфоресценции производных бензила показало, что эти соединения имеют совершенно одинаковый спектр фосфоресценции. Их фосфоресценция характеризуется бесструктурным широким спектром, положение максимума которого зависит от используемого растворителя (см. рис. 6). Введение растворов этих соединений в пористое стекло практически не влияет на спектр их фосфоресценции. Только в случае толуола наблюдается незначительное его уширение. Данный результат указывает на еще большее ослабление влияния матрицы на процессы внутримолекулярной дезактивации энергии электронного возбуждения в этих соединениях.

Результаты, представленные в настоящей работе, дают основание сделать вывод о том, что увеличение размера боковых заместителей в молекулах карбонильных соединений ведет к ослаблению влияния матрицы на спектрально-кинетические характеристики фосфоресценции их растворов. Данный эффект может быть обусловлен как уменьшением реакционной способности карбонильных групп молекул активатора, так и возникновением стерических препятствий для их взаимодействия с центрами адсорбции пористого стекла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bagnich S.A.* // Chem. Phys. 1998. V. 218. P. 277–289.
2. *Молчанова О.С.* Натриевоборосиликатные и пористые стекла. М.: Оборонгиз, 1961. 162 с.
3. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
4. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. СПб.: Химия, 1994. 432 с.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.74

АНОМАЛИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДЫ В ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ 2×10^3 – 10^5 Гц

© 1999 г. Н. М. Демиденко

Челябинский государственный университет

Поступила в редакцию 28.05.98 г.

В диапазоне частот 2×10^3 – 10^5 Гц выявлена аномальная дисперсионная область действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ') воды, которая вызвана однотипными по размерам диполями с временем релаксации 2.41×10^{-5} с. На частотах $< 2 \times 10^3$ Гц получены высокие значения ϵ' (≈ 950 отн. ед.). Предположено, что диполи представляют собой объемы структурированной воды с размерами в поперечнике ~ 400 Å.

Результаты исследований структуры воды довольно полно отражены в целом ряде обзоров [1–6]. Известные модели структуры воды принято разделять на два класса: смешанные и непрерывные. В смешанных моделях предполагается, что вода состоит из равновесной смеси различных дискретных сортов образований из молекул, отличающихся состоянием водородных связей. Одним из сортов молекулярных образований обычно являются мономерные молекулы воды, которые не участвуют в водородных связях. В непрерывных моделях, напротив, все молекулы воды образуют непрерывную сетку водородных связей, которая характеризуется распределением этих связей по энергии и геометрическим параметрам.

Накопленный экспериментальный материал не позволяет сделать однозначный выбор в пользу того или иного класса, не говоря уже о конкретной модели структуры воды. Однако мнение сторонников смешанных моделей начинает преобладать, а в некоторых работах [3, 4, 7, 8] делается категорический вывод о том, что непрерывные модели противоречат сумме имеющихся экспериментальных фактов.

Вода является полярной жидкостью, и ценную дополнительную информацию о ее структуре можно получить с помощью метода диэлькометрии. Изучение зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) воды от частоты (f) производилось еще в прошлом веке с присущей для того времени погрешностью измерительной аппаратуры. В последующем практически все измерения в XX веке выполнялись на частотах $f > 10^5$ Гц [9]. Более детально изучена дисперсионная область ϵ в диапазоне 10^8 – 10^{12} Гц. В остальном диапазоне измерения проводились только на отдельных частотах. На основании полученных экспериментальных данных принято считать, что величина ϵ не зависит от f в диапазоне 0 – 10^8 Гц и равна 80 отн. ед., а затем следует ее понижение (диспер-

сионная область ϵ) до 4.5 отн. ед. Данная область ϵ с временем релаксации 9.55×10^{-12} с при 20°C обусловлена вращательной подвижностью молекул, образующих объем структурированной воды. Такой характер зависимости $\epsilon(f)$ соответствует классу непрерывных моделей структуры воды.

Однако, если структура воды соответствует классу моделей смеси, должна наблюдаться еще хотя бы одна дисперсионная область ϵ в диапазоне 0 – 10^8 Гц. Положение ее в частотном диапазоне будет определяться временем релаксации (τ) диполей, характерных для конкретной модели смеси. Поиск такой области и является целью настоящей работы. С учетом того, что при одном значении τ дисперсионная область ϵ укладывается, как минимум, в частотный диапазон в два порядка, изучение $\epsilon(f)$ достаточно выполнить в диапазоне частот 10^3 – 10^7 Гц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали бидистиллят с удельным электрическим сопротивлением 1.2×10^6 Ом см. Измерение емкости производили мостовым и резонансным способами. В качестве измерительной аппаратуры использовали цифровой мост переменного тока P5083/2 и модернизированный кушетр Е9-4. Погрешность измерения емкости на мосте не превышала 0.1%, а на кушетре – 0.5%.

Использовали ячейку из кварцевого стекла, на торцевые стенки которой производили напыление серебра. Линейные размеры ячейки: высота 1.24 см, толщина верхней торцевой стенки 0.08 см, нижней – 0.079 см, внутренний радиус 1.139 см, внешний – 1.296 см. Диэлектрическая проницаемость материала ячейки 3.67 отн. ед. Ячейку помещали в измерительный конденсатор с обкладками из меди. Диаметр обкладок на 8 мм превышал диаметр ячейки. Ячейка представляет собой смешанное соединение емкости торцевых стенок,

емкости образца воды и емкости образующей ячейки. Первые три емкости соединены последовательно, а емкость образующей ячейки – параллельно.

Выбор эквивалентной схемы замещения ячейки зависит от удельного электрического сопротивления (ρ) образца воды. Для воды с $\rho = 1.2 \times 10^6$ Ом см активное сопротивление (R_x) образца в ячейке равно 3.18×10^5 Ом. Емкостное сопротивление ($1/\omega C$) этого образца составляет 1.7×10^5 и 1.3×10^4 Ом на частоте 10^3 и 10^5 Гц соответственно. Следовательно, для всех частот диапазона 10^3 – 10^7 Гц выполняется неравенство $R_x > 1/\omega C$, что позволяет реализовать для вычисления ϵ упрощенную эквивалентную схему замещения как чисто емкостную.

Методика измерений заключалась в следующем. Измеряли емкость конденсатора с ячейкой на всех частотах исследуемого диапазона. Затем ячейку извлекали из конденсатора (расстояние между обкладками сохранялось неизменным) и измеряли емкость пустого конденсатора на этих же частотах.

Точная формула для расчета емкости (C) используемого конденсатора с учетом краевых эффектов дана Кирхгофом и имеет вид

$$C = \frac{r^2}{3.6d} + \frac{r}{3.6\pi} \left[\ln \frac{16\pi(d+b)r}{d^2} + \frac{b}{d} \ln \frac{d+b}{d} + 1 \right]. \quad (1)$$

Здесь r – радиус обкладок конденсатора, b – их толщина, d – расстояние между обкладками. Из выражения (1) следует, что первое слагаемое представляет собой собственно емкость конденсатора, а второе – его краевую емкость. Выражение (1) запишем в следующем виде:

$$C = C_1 + C_2, \quad (2)$$

где C_1 – емкость конденсатора, C_2 – его краевая емкость.

На частотах, когда длина волны много больше размеров конденсатора, силовые линии поля направлены по нормали к его обкладкам в пределах их площади. Если в такой конденсатор поместить образец (ячейку), диаметр которого меньше диаметра обкладок, то в промежутке между образующей ячейки и краем обкладок силовые линии поля также направлены по нормали к обкладкам. Экспериментальные данные [10] показывают, что в случае, когда диаметр образца меньше диаметра обкладок конденсатора, краевая емкость не зависит от наличия или отсутствия образца в конденсаторе. Это обстоятельство позволяет полностью исключить краевую емкость путем вычитания из емкости конденсатора с ячейкой емкости пустого конденсатора, в котором расстояние между об-

кладками сохраняется неизменным, т.е. можем записать

$$\Delta C = C_3 + C_2 - C_1 - C_2. \quad (3)$$

Здесь ΔC – емкость ячейки, C_3 – емкость конденсатора с ячейкой. Таким образом, исключали краевую емкость в измерениях для каждой частоты и в итоге получали

$$\Delta C = C_3 - C_1. \quad (4)$$

Преобразуя (4), с учетом смешанного соединения емкостей ячейки, получим

$$\Delta C = \frac{\epsilon' r^2}{3.6 \epsilon' d + \epsilon(x_1 + x_2)} + \frac{\epsilon'(r'^2 - r^2) - r'^2}{3.6t}. \quad (5)$$

Здесь ϵ и ϵ' – диэлектрические проницаемости бидистиллята и кварца соответственно, r и r' – внутренний и внешний радиусы ячейки, x_1 и x_2 – толщина верхнего и нижнего торцов ячейки, d – толщина образца, t – высота ячейки. Вычисление диэлектрической проницаемости производили по формуле (5).

Изучение $\epsilon(f)$ осуществляли путем трехкратных независимых измерений. Для этого после первого цикла измерений на всех частотах в ячейку вновь впрыскивали воду и производили повторный цикл измерений. Расхождение значений ΔC ячейки в этих измерениях составляло в среднем 0.002 пФ и в редких случаях для отдельных частот не превышало 0.008 пФ (преимущественно в диапазоне 10^3 – 10^4 Гц) на мосте переменного тока.

Контроль за стабильностью работы аппаратуры выполняли постоянно путем подключения прецизионной емкости в начале и в конце каждого цикла измерений. Конденсатор помещали в термостат, температуру в котором выдерживали постоянной и контролировали с помощью ртутного термометра с ценой деления 0.1 К.

Результаты измерений показали, что до частот 2×10^3 Гц отмечается аномальное значение емкости (рис. 1), а затем наблюдается постепенный ее спад до частот 10^5 Гц. Рассмотрим природу выявленной аномальной области и, прежде всего, влияние активной проводимости образца воды на измеряемую емкость. Так как емкость образующей ячейки соединена параллельно и в процессе эксперимента остается неизменной, то имеет смысл рассмотреть последовательное соединение емкостей. Поскольку электрическое сопротивление образца бидистиллята на 12 порядков меньше, чем у кварца, то в схему последовательного соединения введем только сопротивление R_x , шунтирующее емкость образца (C_x). Импеданс (Z) такой схемы равен

$$Z = \frac{1}{j\omega C} + \frac{R_x/j\omega C_x}{R_x + 1/j\omega C_x} + \frac{1}{j\omega C''}. \quad (6)$$

Здесь C' и C'' – емкости торцевых стенок ячейки; C_x – емкость образца бидистиллята. После преобразования (6) получим

$$Z = \frac{1}{j\omega} \left[\frac{1}{C'} + \frac{1}{C''} + \frac{1}{C_x} \frac{\omega^2 R_x^2 C_x^2}{1 + \omega^2 R_x^2 C_x^2} \right] + \frac{R_x}{1 + \omega^2 R_x^2 C_x^2} \quad (7)$$

Таким образом, частотная зависимость емкости рассматриваемой эквивалентной схемы с учетом активного сопротивления R_x будет определяться выражением в квадратных скобках формулы (7). Тогда для последовательного соединения емкостей в ячейке (C) можем записать

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C'} + \frac{1}{C''} + \frac{1}{C_x} \frac{\omega^2 R_x^2 C_x^2}{1 + \omega^2 R_x^2 C_x^2} \quad (8)$$

Добавив к вычисленной по (8) емкости последовательного соединения емкость образующей ячейки, получим полную емкость ячейки.

По известным линейным размерам ячейки, значениям ϵ для кварца и воды, используя (8), рассчитаем зависимость емкости ячейки от частоты. Расчеты проводили для образцов гипотетической жидкости, величина R_x для которой была постоянной и равной 3.18×10^5 Ом, а диэлектрическая проницаемость изменялась от 50 до 950 отн. ед. Результаты расчетов приведены на рис. 1 и здесь же показана экспериментальная кривая ячейки с бидистиллятом ($R_x = 3.18 \times 10^5$ Ом).

Данные расчетов и рис. 1 при введении поправки за электропроводность бидистиллята показывают следующее.

1. Расчетная емкость ячейки достигает 8.55 пФ на частоте 10^3 Гц, а емкость последовательного соединения в ячейке стремится к емкости ее торцевых стенок как к своему пределу (8.24 пФ).

2. На частоте 10^3 Гц расчетная емкость ячейки больше измеренной на 0.54 пФ, а на частоте 10^5 Гц – на 0.31 пФ (указанное расхождение в 30–50 раз больше погрешности измерений).

3. С увеличением ϵ гипотетической жидкости от 50 до 950 отн. ед. диапазон влияния поправки за электропроводность сокращается от 10^3 – 6×10^5 Гц до 10^3 – 3×10^3 Гц.

4. Вычисленные емкости образцов гипотетической жидкости при одинаковом значении R_x показывают, что на частоте 10^3 Гц расчетная емкость уменьшается с увеличением ϵ жидкости. Так, для $\epsilon = 50$ отн. ед. расчетная емкость образца составляла 14285 пФ ($\epsilon = 42866$ отн. ед.), а для $\epsilon = 950$ отн. ед. емкость образца равнялась 1111 пФ ($\epsilon = 3334$ отн. ед.). На частотах $f > 2 \times 10^3$ Гц отмечается обратная зависимость.

Таким образом, при введении поправки за электропроводность на всех частотах диапазона расчетная емкость ячейки больше измеренной и на

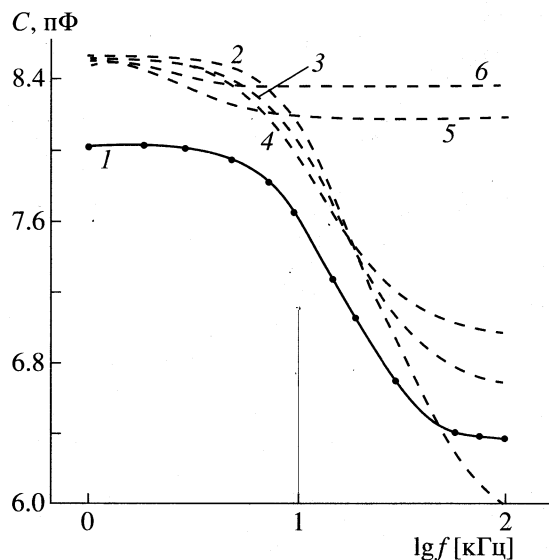


Рис. 1. Экспериментальная (1) и расчетные (2–6) зависимости от частоты емкости ячейки, заполненной: 1 – бидистиллятом; 2–6 – гипотетической жидкостью с $R_x = 3.18 \times 10^5$ Ом и $\epsilon = 50$ (2), 80 (3), 100 (4), 500 (5) и 950 отн. ед. (6).

частоте 10^3 Гц она практически не зависит от ϵ жидкости. При одинаковом значении R_x емкость образца жидкости уменьшается с понижением ϵ на частотах $f > 2 \times 10^3$ Гц. Однако при $f = 10^3$ Гц отмечается обратная зависимость. Расчеты показывают, что введение поправок за электропроводность образца некорректно, и выявленную аномальную область емкости нельзя объяснить электропроводностью образца.

Другой возможной причиной аномальной области емкости могут быть приэлектродные явления. Для изучения влияния непосредственного контакта между образцом и обкладками конденсатора проведена серия экспериментов с проводящими и высокоомными жидкостями марки “х. ч.”. Результаты экспериментов показали, что для высокоомных жидкостей вычисленное значение ϵ по измеренной емкости не зависело от наличия или отсутствия непосредственного контакта между образцом и обкладками конденсатора и соответствовало табличным. Однако для электропроводных жидкостей наблюдалась иная зависимость. Так, для воды в случае непосредственного ее контакта с обкладками конденсатора отмечается увеличение емкости конденсатора с повышением электропроводности. Для бидистиллята ($\rho = 1.2 \times 10^6$ Ом см) при непосредственном контакте между образцом и обкладками конденсатора на частоте 10^3 Гц измеренная емкость составляла 1123.3 пФ ($\epsilon = 3397.7$ отн. ед.), а в ячейке емкость такого же образца составляла всего 316.59 пФ ($\epsilon = 950$ отн. ед.).

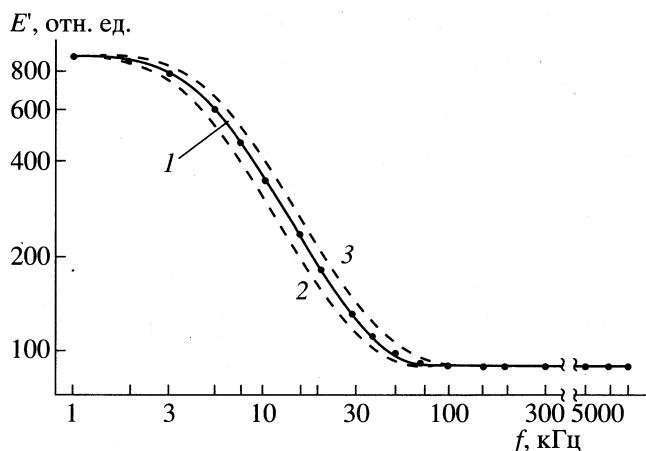


Рис. 2. Экспериментальная (1) и расчетные (2, 3) зависимости ϵ' бидистиллята от частоты при $\tau = 2.41 \times 10^{-5}$ (1), 3×10^{-5} (2) и 2×10^{-5} с (3).

Полученные данные показывают, что наличие прокладок из кварца между обкладками конденсатора и образцом (их роль выполняют торцевые стенки ячейки) исключает осаждение зарядов на обкладках конденсатора и тем самым сводит к нулю протекание тока активной проводимости через обкладки. Следовательно, активная проводимость образца не оказывает влияния на измеряемую емкость ячейки с водой.

Приэлектродными можно считать процессы адсорбции воды на поверхности кварца. Известно, что вода адсорбируется на активных центрах его поверхности в виде островков, высота которых зависит от природы активного центра и колеблется от 0 до ~10 нм. В наложенном электромагнитном поле островки представляют собой диполи. Высота диполей определяет время их релаксации. Поэтому для систем кварцевый песок–вода характерно наличие широкого спектра времен релаксации, а дисперсионная область ϵ отмечается в диапазоне 2×10^4 – 10^7 Гц.

В наших экспериментах величина ϵ бидистиллята не зависит от частоты в диапазоне 1.5×10^5 – 10^7 Гц (рис. 2). Напротив, для систем кварцевый песок–вода наблюдается существенное понижение ϵ с ростом частоты в пределах указанного диапазона. Из этого факта следует, что удельная поверхность ячейки слишком мала по сравнению с поверхностью кварцевого песка, и вклад адсорбированных на поверхности ячейки диполей в величину ϵ бидистиллята существенно меньше погрешности измерений. И тем более, нельзя объяснить этими диполями обнаруженную дисперсионную область емкости ячейки с бидистиллятом.

Изложенное позволяет предположить, что наблюдаемая дисперсионная область емкости обусловлена поляризуемостью бидистиллята. Для

обоснования этого предположения воспользуемся формулами Дебая:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (9)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (10)$$

$$\epsilon = [(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2]^{1/2}. \quad (11)$$

Здесь ϵ' и ϵ'' — соответственно действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости, ϵ_s — статическая диэлектрическая проницаемость (в нашем случае на частотах $f < 2 \times 10^3$ Гц), ϵ_{∞} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость (в нашем случае на частотах $f > 10^5$ Гц), ϵ — действующее значение комплексной диэлектрической проницаемости, τ — время релаксации.

При заданном значении τ по формулам (9)–(11) производили вычисление семейств кривых $\epsilon(f)$. Затем экспериментальные кривые $\epsilon(f)$ накладывались на расчетные. Оказалось, что экспериментальные кривые $\epsilon(f)$ в точности совпадали с вычисленными по (9) при определенных τ . Так для бидистиллята с удельным электрическим сопротивлением 1.2×10^6 Ом см экспериментальная зависимость $\epsilon(f)$ в точности совпадала с расчетной $\epsilon'(f)$ при $\tau = 2.41 \times 10^{-5}$ с (рис. 2). Напротив, при наложении экспериментальной кривой $\epsilon(f)$ на рассчитанную по (11) при $\tau = 2.41 \times 10^{-5}$ с они пересекались в точке перегиба, а диапазон дисперсионной области ϵ расчетной кривой был значительно шире, чем экспериментальной. Полученные данные показывают, что при использовании ячейки измеряется только действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости.

Таким образом, торцевые стенки ячейки играют роль изоляторов, которые исключают протекание как токов проводимости, так и токов смещения через обкладки конденсатора, благодаря чему электропроводность бидистиллята не оказывает влияния на измеряемую емкость и, следовательно, на диэлектрическую проницаемость. Другими словами, измеряется только действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости. Это означает, что выявленная дисперсионная область ϵ' обусловлена структурой воды.

Радиус (r) объема структурированной воды, который обуславливает дисперсию ϵ' можно оценить, используя формулу Дебая

$$r = (kT\tau/4\pi\eta)^{1/2}. \quad (12)$$

Здесь τ — время релаксации, η — вязкость воды. Подставляя данные в (12), получим, что $r = 198$ Å.

Дополнительную информацию о природе дисперсионной области ϵ' можно получить, изучая зависимость ϵ' от температуры (T). Для исследования $\epsilon'(T)$ выбраны частоты: 10^3 , 1.5×10^4 , 5×10^5 Гц.

Первая из них соответствует участку на кривой $\epsilon'(f)$, где дисперсия ϵ' еще не начиналась (рис. 2), вторая – в районе точки перегиба дисперсионной области ϵ' и третья – участку, где дисперсия ϵ' уже отсутствует.

При $f = 5 \times 10^5$ Гц с ростом температуры значение ϵ' бидистиллята уменьшается (рис. 3). Полученная зависимость $\epsilon'(T)$ совпадает с известной по литературным источникам. Такой ее ход обусловлен тепловым движением молекул воды. При $f = 1.5 \times 10^4$ Гц с ростом температуры значение ϵ' увеличивается, что обусловлено диполями, дипольный момент которых увеличивается с ростом температуры. При $f = 10^3$ Гц, когда диполи успевают следовать за изменением поля, их вклад в величину ϵ' бидистиллята остается неизменным и, следовательно, значение ϵ' не зависит от T .

Характер зависимости $\epsilon'(T)$ при $f = 10^3$ Гц еще раз показывает, что наблюдаемая дисперсионная область ϵ' обусловлена структурой воды. В противном случае, если бы эта область была связана с электропроводностью, то ход $\epsilon'(T)$ имел бы определенный угол наклона в соответствии с изменением ρ бидистиллята с ростом температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выявленная дисперсионная область ϵ' в диапазоне $2 \times 10^3 - 10^5$ Гц, для которой характерно одно время релаксации, обусловлена однотипными по размерам диполями. Согласно оценке, их диаметр составляет ~ 400 Å. Полученные данные позволяют полагать, что диполи представляют собой объемы структурированной воды, в которых молекулы связаны между собой водородными связями. Совпадение времен релаксации воды (2.41×10^{-5} с) и льда (2.5×10^{-5} с) служит дополнительным аргументом в пользу этого.

На поверхности таких диполей всегда имеются молекулы с одной, двумя и тремя оборванными водородными связями. Поэтому поверхности смежных диполей имеют возможность обмениваться молекулами воды. Например, молекула с одной водородной связью будет захвачена молекулой смежного диполя, которая имеет две или три неразорванные водородные связи. Молекулы, которые совершают перескок из поверхности одного диполя на поверхность смежного, можно рассматривать как мономерные на момент перескока.

Обоснованием изложенному является характер зависимости ϵ от частоты. На частотах, когда диполи успевают следовать за изменением поля, значение ϵ воды достигает максимального (≈ 950 отн. ед.). С дальнейшим повышением частоты диполи все меньше успевают следовать за полем, вследствие чего появляется дисперсионная область, при $f > 10^5$ Гц они совсем перестают реагировать на изменение поля. На этих частотах ориентационная поляризация диполей равна нулю, и остается только поляризация за счет враща-

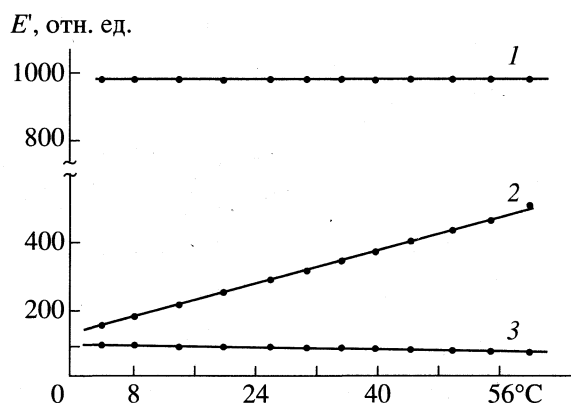


Рис. 3. Зависимости ϵ' бидистиллята от температуры на частоте 10^3 (1), 1.5×10^4 (2) и 5×10^5 Гц (3).

тельной подвижности молекул, величина ϵ воды уменьшается до 80 отн. ед. На более высоких частотах, когда молекулы, образующие объемы структурированной воды, не успевают следовать за изменением поля, появляется вторая дисперсионная область с $\tau = 9.55 \times 10^{-12}$ с. При дальнейшем повышении частоты молекулы, образующие эти объемы, перестают реагировать на изменение поля, однако, ориентационная поляризация мономерных молекул еще сохраняется. Именно за счет данной поляризации отмечается повышенное значение ϵ воды на этих частотах.

Таким образом, полученные данные диэлектromетрии позволяют полагать, что структура воды соответствует классу смеси. Смежные поверхности объемов структурированной воды с размером в поперечнике ~ 400 Å обмениваются между собой молекулами. На момент времени перескока молекулы воды можно рассматривать как мономерные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kavanau J.L. Water and Solute-Water Interactions. San Francisco: Holden-Day, 1964.
2. Luck W. // *Forsch. Chem. Forsch.* 1964. V. 4. P. 653.
3. Luck W., Ditter W. // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. P. 3687.
4. Frank H.S. // *Water: a Comprehensive Treatise*. V. I / Ed. by F. Franks. N. Y. etc.: Plenum Press, 1972.
5. Eisenberg D., Kauzmann W. *The Structure and Properties of Water*. Oxford: Oxford Univ. Press, 1969.
6. Наберухин Ю.И. Свободнорадикальные состояния в химии. Новосибирск: Наука, 1972.
7. Frank H.S. // *Sci.* 1970. V. 169. P. 635.
8. Walrafen G.E. // *Water: a Comprehensive Treatise*. V. I / Ed. by F. Franks. N. Y. etc.: Plenum Press, 1972.
9. Ахадов Ю.Я. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972.
10. Точные электрические измерения: Матер. конф. / Под ред. Я.Н. Колли. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. С. 22.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 547.279.5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СУЛЬФОНОВ

© 1999 г. В. С. Колосницын, Л. В. Шеина, Н. В. Каричковская, С. Э. Мочалов

Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии, Уфа

Поступила в редакцию 03.06.98 г.

Изучены температурные зависимости плотности и вязкости низкомолекулярных несимметричных алифатических (метилэтил-, метилпропил- и метилбутилсульфон), и циклических (сульфолан, 2,4-диметил- и 3-метоксисульфолан) сульфонов. Обнаружено существование линейной зависимости между величинами ($\Delta H^\ddagger - RT \ln \eta$) и ($T\Delta S^\ddagger$) для процесса вязкого течения сульфонов. Из полученных данных рассчитаны трансмиссионные коэффициенты и термодинамические функции активации вязкого течения. Сделаны выводы о влиянии строения сульфонов на их физико-химические свойства.

Сероорганические апротонные диполярные растворители (АДР) – сульфоксиды, сульфоны, сульфиты и сульфаты применяются как перспективные растворители в электрохимии, электрохимических технологиях и электрохимической энергетике. Но до сих пор сероорганические АДР, за исключением диметилсульфоксида и сульфолана, мало изучены и практически не применяются. Особый интерес вызывают сульфоны, которые в отличие от многих известных апротонных органических растворителей обладают повышенной резистивностью по отношению к энергоемким электродным материалам химических источников тока и способны обеспечивать высокие скорости электродных процессов [1, 2]. Недостатки сульфонов – высокие температуры плавления и вязкость существенно ограничивают возможные сферы их практического применения. Например, температура плавления сульфолана, наиболее известного представителя класса сульфонов, составляет 28.3°C, а вязкость 10.29×10^3 Н с/м² при 30°C [3].

Высокая вязкость приводит к снижению электропроводности электролитных растворов. Однако следует отметить, что в сульфолане практически для всех ионов наблюдаются аномально высокие значения произведения Вальдена [4]. Это указывает на то, что транспортные свойства сульфолана лучше, чем следовало бы ожидать исходя из значений его вязкости. Поэтому интересно было выяснить, являются ли хорошие транспортные свойства сульфолана его специфической особенностью или они присущи всем сульфонам. Цель настоящей работы – сравнительное изучение влияния строения сульфонов на их физико-химические свойства. В качестве объектов исследований были выбраны низкомолекулярные алифатические и циклические сульфоны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали как торговые препараты (сульфолан и 2,4-диметилсульфолан), так и соединения, синтезированные нами (несимметричные алифатические сульфоны и 3-метоксисульфолан). Алифатические сульфоны получали окислением соответствующих сульфидов пероксидом водорода в присутствии каталитических количеств серной кислоты [5], а 3-метоксисульфолан – взаимодействием 3-сульфолена с метанолом в среде диметилформамида или диметилсульфоксида [6]. Все сульфоны тщательно осушали, очищали и обезвоживали. Их чистота по данным газожидкостной хроматографии составляла не менее 99.6%. Физико-химические свойства сульфонов определяли общепринятыми методами. Ошибки определения физико-химических параметров сульфонов не превышали 0.1%

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Низкомолекулярные сульфоны при комнатной температуре представляют собой бесцветные кристаллические вещества со слабым специфическим запахом. Исключение составляют замещенные циклические сульфоны, температура плавления которых значительно ниже 0°C. Все изученные сульфоны хорошо растворяют соли щелочных металлов и образуют растворы с умеренной электропроводностью (10^{-2} – 10^{-3} Ом⁻¹ см⁻¹). Физико-химические свойства сульфонов (табл. 1) определяются их строением и величиной углеводородных радикалов. С ростом длины заместителей плотность сульфонов снижается, а вязкость циклических сульфонов проходит через минимум. Циклические сульфоны обладают большей плотностью и вязкостью, чем алифатические с близкой моле-

Таблица 1. Некоторые физико-химические свойства низкомолекулярных сульфонов (35°C)

Сульфон	M	ρ , кг/м ³	η , с/м ²	$V_m \times 10^6$, м ³ /моль	$t_{\text{заст}}$, °C	n_D	ε [7]
Метилэтилсульфон	108.2	1.1638	4.75	93.0	34.5	1.4453	57.5
Метилпропилсульфон	122.2	1.1081	5.22	110.3	31.0	1.4472	40.2
Метилбутилсульфон	136.2	1.0686	6.58	127.5	30.3	1.4485	35.1
Сульфолан	120.2	1.2594	9.04	95.4	28.9	1.4820	42.9
2,4-Диметилсульфолан	148.2	1.1263	6.74	131.6	-18.0	1.4708	30.0
3-Метоксисульфолан	150.2	1.2767	15.15	117.7	-19.0	1.4822	50.4

Обозначения: M – молекулярная масса, ρ – плотность, η – вязкость, V_m – мольный объем.

Таблица 2. Значения коэффициентов аппроксимирующих полиномов $Y = a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3$ (t – температура, °C)

Сульфон	Плотность			Вязкость			Диэлектрическая проницаемость			
	a_0	$-a_1 \times 10^4$	a_2	a_0	$-a_1 \times 10$	$a_2 \times 10^3$	a_0	$-a_1 \times 10^2$	$a_2 \times 10^4$	$a_3 \times 10$
Метилэтилсульфон	1.1988	8.80	–		1.05	–	63.34	19.4	–	–
Метилпропилсульфон	1.1338	7.30	–	14.141	3.59	2.94	45.06	15.2	3.94	-2.02
Метилбутилсульфон	1.0956	7.80	–	17.632	4.27	3.17	38.22	9.06	–	–
Сульфолан	1.3072	1.90	-1.57×10^{-5}	20.669	4.41	3.11	45.81	8.42	–	–
2,4-Диметилсульфолан	1.1531	7.64	–	17.179	4.07	3.11	31.70	5.00	–	–
3-Метоксисульфолан	1.3051	8.14	–	50.153	14.3	12.3	45.60	-31.1	-56.8	2.12

Таблица 3. Значения термодинамических функций активации вязкого течения и трансмиссионных коэффициентов различных сульфонов

Сульфон	$\Delta G^\ddagger$, кДж/моль	$\Delta H^\ddagger$, кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)	χ
Метилэтилсульфон	35.1	20.3	47.0	0.65
Метилпропилсульфон	36.0	21.3	48.8	1.02
Метилбутилсульфон	36.7	23.9	42.5	0.83
Сульфолан	37.5	18.6	62.3	1.18
2,4-Диметилсульфолан	36.8	20.7	52.9	0.85
3-Метоксисульфолан	38.9	26.8	40.1	0.95

кулярной массой. С ростом температуры плотность (за исключением сульфолана) и диэлектрическая проницаемость (кроме метилпропилсульфона и 3-метоксисульфолана) сульфонов линейно уменьшаются (рис. 1). Обращает на себя внимание существенно нелинейная температурная зависимость диэлектрической проницаемости 3-метоксисульфолана. Возможно, это вызвано его сильной самоассоциацией в области умеренных (30–40°C) температур.

Температурные зависимости вязкости хорошо спрямляются в аррениусовских координатах

(рис. 1). Взаимосвязь вязкости со строением сульфонов более сложна, чем в случае плотности. С ростом числа углеродных атомов в заместителях вязкость алифатических сульфонов сначала снижается, а затем начинает возрастать. Вероятно, снижение вязкости вызвано уменьшением интенсивности диполь-дипольных взаимодействий вследствие увеличения мольного объема сульфонов. Последующее увеличение вязкости может быть объяснено действием стерических факторов. Вязкость циклических сульфонов выше, чем алифатических. Вследствие ограниченного количест-

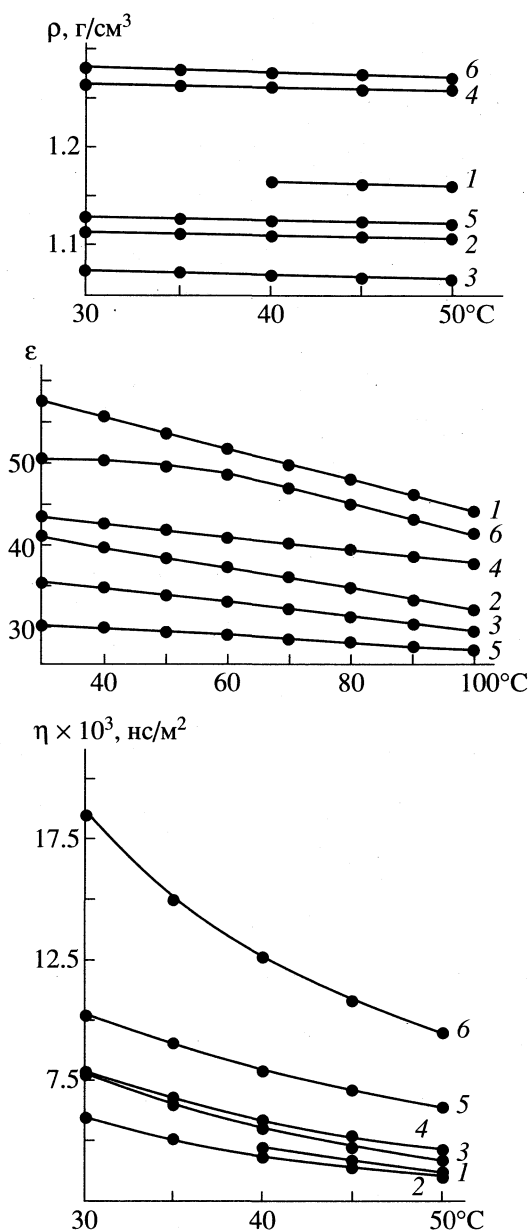


Рис. 1. Температурные зависимости плотности, диэлектрической проницаемости и вязкости сульфонов: 1 – метилэтилсульфон, 2 – метилпропилсульфон, 3 – метилбутилсульфон, 4 – сульфолан, 5 – 2,4-диметилсульфолан, 6 – 3-метоксисульфолан.

ва изученных объектов невозможно проследить изменение вязкости с увеличением размеров заместителей в сульфолановом кольце. Можно лишь предполагать, что она такая же как и для алифатических сульфонов. Повышенные значения плотности и вязкости указывают на более плотную молекулярную упаковку циклических сульфонов по сравнению с алифатическими.

Температурные зависимости плотности, вязкости и диэлектрической проницаемости с высо-

кой точностью могут быть описаны полиномами различного порядка (табл. 2). Известно, что во многих случаях и особенно для гомологических рядов веществ возможно существование линейных зависимостей между эмпирическими величинами энтальпии и энтропии активации процессов переноса. Из уравнения теории переходного состояния для температурной зависимости вязкости [7]

$$\eta = 1/\chi(hN/V_m)\exp(\Delta H^\ddagger/RT)\exp(-\Delta S^\ddagger/R), \quad (1)$$

можно получить линейное уравнение, связывающее значения эмпирических величин термодинамических функций активации вязкого течения:

$$\Delta H^\ddagger - RT \ln \eta = C + T \Delta S, \quad (2)$$

где $C = RT \ln(hN/\chi V_m)$, χ – трансмиссионный коэффициент, V_m – мольный объем, м³/моль; $\Delta H^\ddagger$ – энтальпия активации вязкого течения, Дж/моль; $\Delta S^\ddagger$ – энтропия активации вязкого течения, Дж/(моль К).

Обработка полученных нами данных показала, что для сульфонов наблюдается хорошая линейная корреляция между величинами $(\Delta H^\ddagger - RT \ln \eta)$ и $(T \Delta S^\ddagger)$ (рис. 2). Наличие такой корреляции позволило нам рассчитать значения трансмиссионных коэффициентов и термодинамических функций активации вязкого течения. Значения термодинамических функций представлены в табл. 3. Из полученных данных видно, что как для алифатических, так и циклических сульфонов с ростом величины заместителей значения энтальпии и энтропии активации вязкого течения увеличиваются. Для циклических сульфонов значения термодинамических функций активации ниже, чем для алифатических. Четкой корреляции между величинами трансмиссионных коэффициентов и строением сульфонов не прослеживается. В целом трансмиссионные коэффициенты меньше единицы за исключением метилпропилсульфона и сульфолана. По-видимому, их структура такова, что возможен безактивационный перенос молекул растворителя. Отрицательные значения энтропии активации указывают на возрастание степени упорядоченности систем в процессе вязкого течения, причем в случае циклических сульфонов степень упорядоченности выше, чем в алифатических. Как следует из величин мольных объемов, циклические сульфоны обладают более плотной молекулярной упаковкой. Поэтому, хотя энергии активации вязкого течения циклических сульфонов ниже, а трансмиссионные коэффициенты выше, чем у алифатических, при комнатных температурах они обладают более высокой вязкостью.

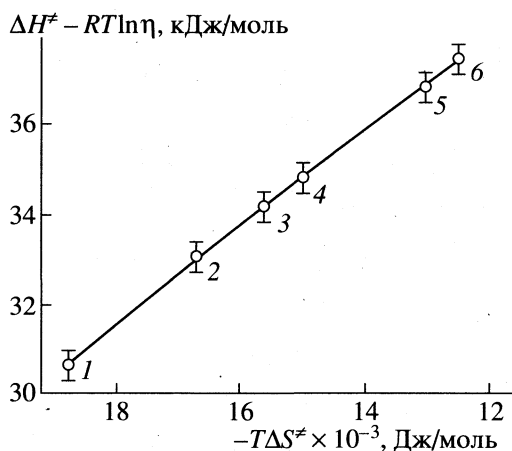


Рис. 2. Корреляция величин $(\Delta H^\ddagger - RT \ln \eta)$ и $T\Delta S^\ddagger$ для различных сульфонов; 1–6 – см. рис. 1.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что сульфолан в отличие от всех остальных изученных сульфонов обладает наиболее упорядоченной и прочной надмолеку-

лярной структурой. Это, вероятно, и обуславливает специфику ионного переноса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колосницын В.С., Прочухан А.С., Попов А.В. // Тез. докл. 3 Всесоюз. науч. конф. "Электрохимическая энергетика". М., 1989. С. 65.
2. Колосницын В.С., Попов А.В. // Электрохимия. 1988. Т. 24. № 1. С. 18.
3. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. С. 256.
4. Pankaj, Hussain M.M. // J. Chem. Data. 1987. V. 32. № 2. P. 151.
5. Караулова Е.Н. Химия сульфидов нефти. М.: Наука, 1970. С. 121.
6. Дронов В.И., Нигматуллина Р.Ф., Колосницын В.С. и др. Способ получения 3-метоксисульфолана: А. с. № 1397446 СССР.
7. Колосницын В.С., Попов А.В., Мочалов С.Э., Ахмадеев Р.Г. // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 7. С. 940.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 536.76+541.451+546.31+546.711

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ
 $\text{LnMeMn}_2\text{O}_5$ (Ln – РЗЭ, Me – ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ)

© 1999 г. Б. К. Касенов*, С. Т. Едильбаева*, Е. С. Мустафин*, Е. К. Жумадилов**

*Министерство науки – Академия наук Республики Казахстан,
Химико-металлургический институт, Караганда

**Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

Поступила в редакцию 05.06.98 г.

Сравнительными методами рассчитаны термодинамические функции тройных оксидов $\text{LnMeMn}_2\text{O}_5$ (Ln – РЗЭ, Me – щелочной металл).

Соединения на основе оксидов РЗЭ и переходных d -элементов представляют собой определенный теоретический и практический интерес в связи с их ценными физическими и физико-химическими свойствами. В ряде работ нами синтезированы и исследованы термодинамические свойства соединений типа $\text{LnMeMn}_2\text{O}_{5.5}$ (Ln – РЗЭ, Me – щелочно-земельный металл), где Mn находится в трехвалентном состоянии [1–4]. Для направленного синтеза аналогичных соединений $\text{LnMeMn}_2\text{O}_5$, где щелочно-земельный металл заменен на щелочной, необходимо знание их термодинамических свойств.

Имеющиеся в литературе методы оценки стандартной энтальпии образования неорганических веществ недостаточны для расчетов величин $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ соединений данного типа. В связи с этим нами разработан метод, суть расчета по которому сводится к следующему.

1) Находим коэффициент подобия K_1 по соотношению

$$K_1 = \frac{\Delta_f H^\circ(\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3, 298.15 \text{ K})}{\Delta_{\text{ок}} H^\circ(\text{Ln}(\text{Mn}_2\text{O}_3), 298.15 \text{ K})}, \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298.15 \text{ K})$ – энтальпия образования этих соединений из оксидов.

Выбор расчета через энтальпии образования перманганатов обусловлен тем, что в литературе практически нет экспериментальных данных по величинам $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ кислородных солей на основе оксида Mn(III). Расчет сделан в предположении о том, что соотношение (1) будет приблизительно одинаковым как для перманганатов, так и для манганатов и манганитов.

В связи с отсутствием в литературе экспериментальных данных по величинам $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ для $\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3$, их значения были рассчитаны по

методике, разработанной одним из авторов данной работы [5] по схеме:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3, \text{тв}, 298.15 \text{ K}) = \\ = [3\Delta_f H^\circ(\text{Ln}^{3+}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.сост}, 298.15 \text{ K})]K + \\ + \Delta_f H^i(\text{MnO}_4^{3-}, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta_f H^i(298.15 \text{ K})$ – энтальпийный инкремент. Величины $\Delta_f H^i(\text{MnO}_4^{3-}, 298.15 \text{ K})$ (-567.7 кДж/моль) и коэффициента пропорциональности (1.055) заимствованы из [5]. Используя справочные данные по энтальпиям образования ионов редкоземельных металлов в водном растворе, значения $\Delta_f H^i(\text{MnO}_4^{3-}, 298.15 \text{ K})$ и значения коэффициента K , были вычислены величины $\Delta_f H^\circ(\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3, 298.15 \text{ K})$.

Далее значения $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3, 298.15 \text{ K})$ вычисляли по схеме

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ок}} H^\circ(\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3, 298.15 \text{ K}) = \\ = 0.5\Delta_f H^\circ(\text{Ln}_2\text{O}_3, 298.15 \text{ K}) + \\ + 1.5\Delta_f H^\circ(\text{Mn}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (3)$$

2) Аналогично соотношению (1) вычисляем коэффициент подобия K_2 по схеме

$$K_2 = \frac{\Delta_f H^\circ(\text{MeMnO}_4, 298.15 \text{ K})}{\Delta_{\text{ок}} H^\circ(\text{MeMnO}_4, 298.15 \text{ K})}, \quad (4)$$

где $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ и $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298.15 \text{ K})$ для MeMnO_4 рассчитаны по соотношениям (2), (3):

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{MeMnO}_4, \text{тв.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = [\Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.сост.}, 298.15 \text{ K})]K + \\ + \Delta_f H^i(\text{MnO}_4^-, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (5)$$

Термодинамические функции $\text{LnMeMn}_2\text{O}_5$ ($\Delta_f H^\circ$, кДж/моль; S° , C_p° , Дж/(моль К))

Соединение	$-\Delta_f H^\circ$ (298.15 К)	S° (298.15 К)	C_p° (298.15 К)	$C_p = a + bt - ct^2$			ΔT , К	Соединение	$-\Delta_f H^\circ$ (298.15 К)	S° (298.15 К)	C_p° (298.15 К)	$C_p = a + bt - ct^2$			ΔT , К
				a	$b \times 10^3$	$-c \times 10^5$						a	$b \times 10^3$	$-c \times 10^5$	
$\text{LaLiMn}_2\text{O}_5$	2729	182.8	175.4	150.7	100.4	4.6	298–1045	TbKMn_2O_5	2835	234.1	184.4	190.9	52.3	19.6	298–816
$\text{CeLiMn}_2\text{O}_5$	2727	190.4	186.1	200.1	35.4	27.7	298–1002	DyKMn_2O_5	2833	234.0	184.4	190.9	52.3	19.6	298–816
$\text{PrLiMn}_2\text{O}_5$	2732	197.8	178.6	184.0	58.5	20.5	298–966	HoKMn_2O_5	2853	235.2	184.6	189.1	57.8	19.4	298–812
$\text{NdLiMn}_2\text{O}_5$	2726	190.6	177.0	175.2	74.7	18.2	298–1002	ErKMn_2O_5	2853	233.2	184.2	175.3	72.8	11.3	298–819
$\text{PmLiMn}_2\text{O}_5$	—	199.2	178.8	191.7	49.4	24.5	298–958	TmKMn_2O_5	2849	229.7	183.8	189.2	56.9	19.9	298–831
$\text{SmLiMn}_2\text{O}_5$	2728	192.4	177.5	188.2	52.3	23.7	298–992	YbKMn_2O_5	2805	228.1	183.6	189.9	56.1	20.4	298–837
$\text{EuLiMn}_2\text{O}_5$	2633	191.7	177.3	192.6	46.9	26.0	298–996	LuKMn_2O_5	2826	211.6	181.0	190.9	52.3	22.6	298–902
$\text{GdLiMn}_2\text{O}_5$	2718	196.1	178.2	191.9	48.5	25.0	298–973	$\text{LaRbMn}_2\text{O}_5$	2830	224.3	182.9	180.1	65.7	14.9	298–851
$\text{TbLiMn}_2\text{O}_5$	2743	201.4	179.2	191.7	49.4	24.2	298–948	$\text{CeRbMn}_2\text{O}_5$	2829	231.9	184.1	189.2	57.3	19.7	298–823
$\text{DyLiMn}_2\text{O}_5$	2743	201.3	179.2	191.7	49.4	24.2	298–948	$\text{PrRbMn}_2\text{O}_5$	2835	239.3	185.1	188.2	59.4	18.6	298–798
$\text{HoLiMn}_2\text{O}_5$	2750	202.5	179.4	191.5	49.8	24.0	298–942	$\text{NdRbMn}_2\text{O}_5$	2829	232.1	184.1	189.2	57.3	19.7	298–823
$\text{ErLiMn}_2\text{O}_5$	2759	200.5	179.1	191.6	49.8	24.3	298–951	$\text{PmRbMn}_2\text{O}_5$	—	240.7	185.3	189.6	58.2	19.2	298–793
$\text{TmLiMn}_2\text{O}_5$	2756	197.0	178.4	192.0	48.5	24.9	298–969	$\text{SmRbMn}_2\text{O}_5$	2833	233.9	184.4	189.4	57.3	19.6	298–816
$\text{YbLiMn}_2\text{O}_5$	2717	195.4	178.0	192.0	48.1	25.2	298–977	$\text{EuRbMn}_2\text{O}_5$	2727	233.2	184.3	189.7	56.9	19.9	298–819
$\text{LuLiMn}_2\text{O}_5$	2732	178.9	174.7	193.7	43.9	28.5	298–1067	$\text{GdRbMn}_2\text{O}_5$	2821	237.6	184.9	188.8	58.6	19.0	298–804
$\text{LaNaMn}_2\text{O}_5$	2756	202.9	179.5	191.2	50.3	23.8	298–940	$\text{TbRbMn}_2\text{O}_5$	2851	242.9	185.6	188.5	59.8	18.4	298–786
$\text{CeNaMn}_2\text{O}_5$	2754	210.5	180.8	191.1	51.7	22.9	298–907	$\text{DyRbMn}_2\text{O}_5$	2849	242.8	185.6	188.5	59.8	18.4	298–786
$\text{PrNaMn}_2\text{O}_5$	2760	217.9	182.0	190.3	53.6	21.6	298–876	$\text{HoRbMn}_2\text{O}_5$	2869	244.0	185.8	189.1	59.4	18.6	298–782
$\text{NdNaMn}_2\text{O}_5$	2754	210.7	180.8	193.3	49.4	24.2	298–905	$\text{ErRbMn}_2\text{O}_5$	2869	242.0	185.4	188.6	59.4	18.6	298–789
$\text{PmNaMn}_2\text{O}_5$	—	219.3	182.2	190.3	54.0	21.5	298–871	$\text{TmRbMn}_2\text{O}_5$	2865	238.5	185.1	189.3	58.2	19.2	298–801
$\text{SmNaMn}_2\text{O}_5$	2757	212.5	181.1	190.8	52.3	22.4	298–899	$\text{YbRbMn}_2\text{O}_5$	2820	236.9	184.8	189.4	57.7	19.4	298–806
$\text{EuNaMn}_2\text{O}_5$	2656	211.8	181.0	190.9	52.1	22.6	298–902	$\text{LuRbMn}_2\text{O}_5$	2842	220.4	182.4	190.0	54.4	21.2	298–866
$\text{GdNaMn}_2\text{O}_5$	2646	216.2	181.7	190.6	53.1	22.0	298–883	$\text{LaCsMn}_2\text{O}_5$	2839	235.9	184.7	231.7	2.3	42.3	298–809
$\text{TbNaMn}_2\text{O}_5$	2774	221.5	182.6	190.0	54.8	21.1	298–862	$\text{CeCsMn}_2\text{O}_5$	2837	243.5	185.7	233.7	0.8	42.8	298–784
$\text{DyNaMn}_2\text{O}_5$	2772	221.4	182.6	190.0	54.8	21.1	298–862	$\text{PrCsMn}_2\text{O}_5$	2843	250.9	190.4	234.6	13.4	42.8	298–761
$\text{HoNaMn}_2\text{O}_5$	2792	222.6	182.7	189.9	55.0	20.9	298–858	$\text{NdCsMn}_2\text{O}_5$	2837	243.7	188.8	235.4	5.2	42.7	298–784
$\text{ErNaMn}_2\text{O}_5$	2791	220.6	182.4	190.4	54.1	21.4	298–865	$\text{PmCsMn}_2\text{O}_5$	—	252.3	186.8	235.0	0.5	42.9	298–757
$\text{TmNaMn}_2\text{O}_5$	2787	217.1	181.9	190.3	53.6	21.6	298–879	$\text{SmCsMn}_2\text{O}_5$	2841	245.5	185.9	233.0	2.0	42.3	298–778
$\text{YbNaMn}_2\text{O}_5$	2745	215.5	181.6	190.4	53.1	21.9	298–886	$\text{EuCsMn}_2\text{O}_5$	2735	244.8	185.9	233.6	1.1	42.7	298–780
$\text{LuNaMn}_2\text{O}_5$	2764	199.0	178.7	192.1	48.5	24.8	298–960	$\text{GdCsMn}_2\text{O}_5$	2829	249.2	186.4	234.4	0.7	42.8	298–766
LaKMn_2O_5	2815	215.5	181.6	190.4	53.1	21.9	298–886	$\text{TbCsMn}_2\text{O}_5$	2859	254.5	187.1	235.3	0.3	42.9	298–750
CeKMn_2O_5	2813	223.1	182.9	188.0	60.7	20.6	298–856	$\text{DyCsMn}_2\text{O}_5$	2858	254.4	187.1	235.3	0.3	42.9	298–750
PrKMn_2O_5	2819	230.5	183.9	188.7	57.7	19.6	298–828	$\text{HoCsMn}_2\text{O}_5$	2878	255.6	187.2	235.5	0.3	43.0	298–747
NdKMn_2O_5	2813	223.3	182.8	190.0	54.8	20.9	298–855	$\text{ErCsMn}_2\text{O}_5$	2878	253.6	187.0	235.3	0.3	43.0	298–752
PmKMn_2O_5	—	231.9	184.2	189.9	56.5	20.1	298–823	$\text{TmCsMn}_2\text{O}_5$	2874	250.1	186.5	235.0	0.2	43.1	298–764
SmKMn_2O_5	2817	225.1	183.1	190.2	55.2	20.9	298–848	$\text{YbCsMn}_2\text{O}_5$	2729	248.5	186.4	234.3	0.8	42.8	298–768
EuKMn_2O_5	2712	224.4	183.0	190.1	55.2	20.9	298–851	$\text{LuCsMn}_2\text{O}_5$	2851	232.0	184.1	230.6	3.1	42.1	298–823
GdKMn_2O_5	2805	228.8	183.7	190.3	55.7	20.6	298–834								

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ок}} H^{\circ}(\text{MeMnO}_4, 298.15 \text{ K}) = \\ = 0.5\Delta_f H^{\circ}(\text{Me}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ + 0.5\Delta_f H^{\circ}(\text{Mn}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (6)$$

3) Далее, вычисляем среднее значение коэффициентов подобия $\bar{K}$

$$\bar{K} = (K_1 + K_2)/2. \quad (7)$$

4) Находим $\Delta_{\text{ок}} H^{\circ}(298.15 \text{ K})$ для $\text{LnMeMn}_2\text{O}_5$ по схеме

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ок}} H^{\circ}(\text{LnMeMn}_2\text{O}_5, 298.15 \text{ K}) = \\ = 0.5\Delta_f H^{\circ}(\text{Ln}_2\text{O}_3, 298.15 \text{ K}) + \\ + 0.5\Delta_f H^{\circ}(\text{Mn}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_f H^{\circ}(\text{Mn}_2\text{O}_3, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (8)$$

5) Затем полученную по соотношению (7) величину среднего значения коэффициента подобия ($\bar{K}$) используем для расчета стандартной энтальпии образования $\text{LnMeMn}_2\text{O}_5$ из простых веществ

$$\begin{aligned} \Delta_f H^{\circ}(\text{LaMeMn}_2\text{O}_5, 298.15 \text{ K}) = \\ = \bar{K}\Delta_{\text{ок}} H^{\circ}(\text{LaMeMn}_2\text{O}_5, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (9)$$

Необходимые данные для расчетов величин $\Delta_f H^{\circ}(298.15 \text{ K})$ для Ln_2O_3 , Me_2O , Mn_2O_7 , Mn_2O_3 заимствованы из [6–8]. Результаты расчета величин $\Delta_f H^{\circ}(298.15 \text{ K})$ для $\text{LnMeMn}_2\text{O}_3$ приведены в таблице.

Стандартные энтропии $\text{LnMeMn}_2\text{O}_5$ вычислены с использованием ионных энтропийных ин-

крементов [9], а температурные зависимости теплоемкости по схеме Ландия [10] (таблица).

Таким образом, в данной работе впервые вычислены основные термодинамические константы тройных оксидов $\text{LnMeMn}_2\text{O}_5$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мустафин Е.С., Оралова А.Т., Касенов Б.К. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 6. С. 1863.
2. Оралова А.Т., Касенов Б.К., Мустафин Е.С. // Там же. 1995. Т. 31. № 7. С. 991.
3. Оралова А.Т., Касенов Б.К., Матаев М.М. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 944.
4. Касенов Б.К., Оралова А.Т., Мустафин Е.С. // Теплофизика высоких температур. 1996. Т. 34. № 4. С. 651.
5. Касенов Б.К., Абишев Д.Н., Бухарицын В.О. Термохимия арсенатов щелочных металлов. Алма-Ата: Наука, 1988. 68 с.
6. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1974. Вып. 7. Ч. 1. 344 с.
7. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. 8. Ч. 1. 536 с.
8. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. 10. Ч. 1. 300 с.; Ч. 2. 440 с.
9. Кумок В.Н. // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.
10. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартным энтропиям. Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. 222 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128:665.632

**ВЛИЯНИЕ ТИПА И КОЛИЧЕСТВА ЦЕОЛИТА
В ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ИХ АКТИВНОСТЬ
В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА И ИЗОБУТАНА**

© 1999 г. И. В. Квасова, В. Б. Мельников, С. В. Мещеряков, Т. В. Сорокина

Государственная академия нефти и газа им. И.И. Губкина, Москва

Поступила в редакцию 19.06.98 г.

Исследовано каталитическое превращение нефтяного газа (на примере пропана и изобутана) в углеводороды C_5 и выше на высококремнеземных цеолитсодержащих катализаторах. Изучено влияние типа и количества цеолита на синтез жидких углеводородов из пропана и изобутана.

Попутные нефтяные газы, находящиеся в залежах совместно с нефтью, отличаются высоким содержанием (до 40 мас. %) углеводородов C_2 – C_5 и являются ценным сырьем для нефтепереработки и нефтехимии. Несмотря на это, в факелах их сжигается ежегодно 10–15 млрд. куб. метров.

Среде методов утилизации попутных нефтяных газов выгодно выделяются методы превращения их в жидкие углеводороды (УВ), это позволяет легко транспортировать полученные продукты к местам потребления [1–3].

Анализ возможностей, которыми располагают современные технологии, позволяет рекомендовать реакцию ароматизации легких парафинов на модифицированных пентасилах. Реакция может идти в присутствии различных каталитических систем, наиболее эффективны цеолиты второго поколения – пентасилы. Применение высококремнеземных цеолитных катализаторов, отличающихся высокой активностью и легко подвергающихся окислительной регенерации, сделало процесс ароматизации низкомолекулярных парафинов перспективным для промышленного внедрения [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на лабораторной установке проточного типа в кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора (КТ) при температурах 550 и 600°C, атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 255 ч⁻¹. Продолжительность эксперимента составляла 1 ч. В качестве сырья использовали газы – изобутан и пропан. После проведения реакции катализатор подвергали окислительной регенерации кислородом воздуха при 600°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние типа цеолита. Для определения влияния типа цеолита на каталитические свойства катализаторов в процессе ароматизации низших парафиновых УВ были исследованы образцы с различными типами высококремнеземных цеолитов, введенных в аморфный силикат или оксид алюминия.

В табл. 1 представлены результаты исследования превращения пропана и изобутана на алюмосиликатных катализаторах при 550 и 600°C. Во всех исследуемых образцах содержание цеолита составляло 25 мас. %. Из представленных данных видно, что наибольшую активность в превращении пропана и изобутана проявляет КТ с цеолитом ЦВМІ в алюмосиликатной основе. При превращении пропана выход жидких продуктов составил 9.57 и 16.48 мас. % при 550 и 600°C соответственно. Это объясняется тем, что цеолит ЦВМІ обладает наименьшим из изученных цеолитов отношением SiO_2/Al_2O_3 , равным 38. Был исследован также катализатор ЦВМІІ, содержащий цеолит с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 , равным 115.

Применение катализатора, содержащего цеолит ЦВКІІІ, введенный в алюмосиликатную матрицу (с более высоким мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 , равным 78), привело к уменьшению конверсии пропана и выходу жидких УВ, который составил 2.22 и 3.55 мас. % при 550 и 600°C соответственно.

Исследование каталитической активности КТ с цеолитами в декаатионированной форме и мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 в интервале 38–115 в превращении пропана и изобутана позволило сделать вывод, что указанное отношение определяет общую и ароматизирующую активность КТ. Полученные результаты согласуются с данными обзора [3], согласно которым превращению предельных УВ в ароматические благоприятствует применение КТ, содержащих цеолит с модулем в интервале 26–80.

Таблица 1. Влияние типа цеолита на превращение пропана и изобутана (K – конверсия сырья, S – селективность по жидким УВ)

N	Катализатор	t, °C	Выход продуктов реакции, мас. %				K, мас. %	S
			газ	жидкие УВ	кокс	потери		
пропан								
1	ЦВК III	550	95.36	2.22	1.47	0.96	29.31	7.57
		600	92.74	3.55	2.53	1.19	35.86	9.89
2	ЦВМ I	550	88.19	9.57	1.22	1.02	50.07	19.11
		600	80.18	16.48	2.26	1.09	77.54	21.25
3	ЦВМ II	550	98.69	0.13	0.18	1.00	29.69	0.43
		600	94.06	3.25	1.39	1.30	50.54	6.44
4	ЦВМ I	550	97.55	1.04	0.13	1.28	37.78	2.74
		600	93.47	4.83	0.21	1.50	53.38	9.04
5	ЦВМ II	550	97.58	0.34	0.05	2.03	31.94	1.06
		600	91.39	6.22	0.21	2.18	69.68	8.93
изобутан								
6	ЦВК III	550	91.44	5.05	0.68	2.83	59.48	8.49
		600	85.58	10.19	1.43	2.80	78.33	13.01
7	ЦВМ I	550	84.99	11.49	0.67	2.86	87.02	13.20
		600	71.59	24.36	1.28	2.77	96.22	25.32

Примечание. В катализаторах 1–3, 6, 7 – тип связующего Al-Si, в катализаторах 4, 5 – Al_2O_3 .

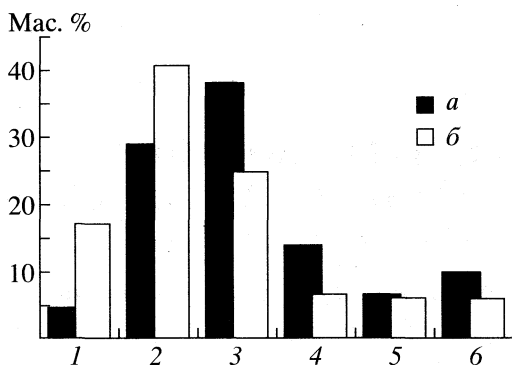
Таблица 2. Влияние фазового состава катализатора (m – содержание ЦВМ I в катализаторе) на реакцию превращения пропана

N	m , мас. %	$t, ^\circ\text{C}$	Выход продуктов реакции, мас. %				K , мас. %	S
			газ	жидкие УВ	кокс	потери		
1	5	550	95.79	2.45	0.55	1.21	42.28	5.80
		600	91.72	5.89	1.11	1.28	57.99	10.16
2	15	550	93.20	4.83	0.72	1.25	45.19	10.68
		600	87.32	9.97	1.33	1.38	65.72	15.17
3	25	550	88.19	9.57	1.22	1.02	50.07	19.11
		600	80.18	16.48	2.26	1.09	77.54	21.25
4	5	550	98.89	0.00	0.12	0.99	32.82	0.00
		600	98.38	0.39	0.15	1.09	44.36	0.87
5	25	550	97.55	1.04	0.13	1.28	37.78	2.74
		600	93.47	4.83	0.21	1.50	53.38	9.04
6	50	550	91.64	6.89	0.19	1.28	45.89	15.02
		600	83.86	14.55	0.22	1.38	70.44	20.65
7	75	550	86.28	12.10	0.24	1.38	57.80	20.94
		600	77.22	21.01	0.29	1.48	63.31	33.19

Примечание. В катализаторах 1–3 – тип связующего Al-Si, в катализаторах 4–7 – Al_2O_3 .

Влияние количества цеолита в составе катализатора на его каталитическую активность. Влияние количества цеолита в составе КТ на его каталитическую активность в превращении низ-

ших парафинов проводилось на образцах КТ с цеолитом ЦВМ I в аморфном алюмосиликате и оксиде алюминия. Из представленных данных (см. табл. 2) видно, что активность КТ повышается



Состав (мас. %) жидких продуктов превращения пропана на катализаторе 25ЦВМІ/Al-Si при 550 (а) и 600°C (б): 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – ароматические УВ C₈, 4 – ароматические УВ C₉, 5 – нафталиновые УВ, 6 – парафиновые и нафтеневые УВ.

при увеличении содержания цеолита в них. Выход жидких УВ при превращении пропана на образце 5ЦВМІ/Al-Si при 600°C составил 5.89 мас. %. При увеличении содержания цеолитного компонента в КТ с 5 до 15 мас. % выход жидких УВ (при 600°C) повышается до 9.97 мас. %, т.е. в 1.69 раза. Дальнейшее увеличение количества цеолита до 25 мас. % также привело к увеличению выхода катализатора до 16.48 мас. % (в 1.65 раза относительно образца 15ЦВМІ/Al-Si).

Подобные изменения можно отметить при анализе данных, полученных в случае превращения пропана на КТ с оксидом алюминия. Изменение содержания цеолитного компонента ЦВМІ от

25 до 50 и 75 мас. % привело при 600°C к увеличению выхода жидких УВ с 4.9 до 14.75 и 21.33 мас. % соответственно.

Таким образом, можно сделать вывод, что образованию жидких УВ из парафиновых благоприятствует увеличение количества кристаллической цеолитной фазы. Однако применению прессованного порошка чистого цеолита в качестве промышленного КТ препятствует его очень низкая механическая прочность. В связи с этим оптимальный состав КТ процесса ароматизации низших парафинов необходимо подбирать в каждом конкретном случае.

Проведенный хроматографический анализ показал, что жидкие продукты реакции состоят (см. рисунок), в основном, из ароматических углеводородов. С повышением температуры реакции содержание ароматических соединений увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брагинский О.Б., Шлихтер Э.Б. Тематический обзор "Перспективы химической переработки природного и попутного газов". М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991.
2. Сулимов А.Д. Выделение ароматических углеводородов из нефтяного сырья. М.: Гостоптехиздат, 1959.
3. Дорогочинский А.З., Проскурнин А.Л., Овчаров С.Н., Крупина Н.Н. Тематический обзор "Ароматизация низкомолекулярных парафиновых углеводородов на цеолитных катализаторах". М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 537.226+621.315.592

**ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КИНЕТИКИ
ФОТОАДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ (CdS, CdSe, *n*-CdTe)**

© 1999 г. М. А. Магомедов, Р. Н. Гасанова, А. М. Курбанова, Х. А. Магомедов

Дагестанский государственный университет, Махачкала

Поступила в редакцию 30.06.98 г.

Изучена кинетика фотоадсорбции кислорода на эпитаксиальных слоях CdS, CdSe, *n*-CdTe в интервале температур 298–373 К. Оценены энергии активации заряженной (E_{A3}) и нейтральной (E_A) форм адсорбции, а также значения коэффициента прилипания (C_{SO}) и “эффективного” сечения захвата (C_N) молекул кислорода адсорбционными центрами на поверхности пленок халькогенидов кадмия в процессе фотоадсорбции.

Фотоадсорбция кислорода на поверхности халькогенидов кадмия исследована в ряде работ [1–3]. Приведенные в них данные о величинах фотоадсорбции носят оценочный характер, поскольку получены косвенными методами или же в случае использования прямого метода измерения выполнены на поликристаллических образцах [1]. Более полная информация о параметрах фотоадсорбции может быть получена путем прямых измерений кинетики фотоадсорбции на эпитаксиальных слоях полупроводников.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе для измерения кинетики фотоадсорбции использован метод резонансных кварцевых весов [4]. Исследуемые монокристаллические пленки наносились на грани кварцевого резонатора АТ-среза из парогазовой фазы. Монокристаллическость пленок проверялась рентгенографическими и морфологическими исследованиями. После выращивания образцы переносились в рабочую камеру, где подвергались длительному (2.5 ч) вакуумному ($p = 1.3 \times 10^{-5}$ Па) отжигу ($T = 450$ – 520 К). Такая обработка приводит к полной очистке поверхности исследуемых пленок от ранее адсорбированных молекул [5]. Кислород, полученный разложением в вакууме $KMnO_4$ (“х. ч.”) впускался в криостат. Давление кислорода варьировалось в интервале 1.3×10^{-2} – 6.5×10^3 Па. Освещение образцов производилось после насыщения темновой адсорбции при соответствующей температуре галогенной лампы в собственной полосе поглощения. Инфракрасное излучение отфильтровывалось водяным фильтром. Кинетика фотоадсорбции исследовалась в интервале температур 298–373 К. Величина фотоадсорбции относилась к истинной площади пленок, вычисляемой из низкотемпературной изотермы адсорбции

аргона по уравнению БЭТ. Чувствительность измерения составляла 4×10^{11} молек./см².

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из [6], адсорбция кислорода на поверхности эпитаксиальных слоев халькогенидов кадмия происходит в заряженной форме. Легко заметить, что в отсутствие внешнего возбуждения, способного вызвать перераспределение электронной подсистемы проводника, энергия активации адсорбции в заряженной форме (E_{A3}) определяется энергией активации захвата молекулы адсорбата поверхностным адсорбционным центром (E_A) и энергией активации заряжения образовавшегося адсорбционного состояния (E_{AS}) за счет захвата носителя из объема полупроводника на это состояние. В зависимости от конкретных условий та или иная энергетическая величина лимитирует процесс адсорбции. Перевод системы в неравновесное состояние может независимо от механизма генерации электронно-дырочных пар привести к “неактивационному” заряджению адсорбционных поверхностных состояний в результате захвата на них электронов из *C*-зоны (рис. 1). Особенно отчетливо это проявляется в области высокого уровня фотовозбуждения в полупроводниках типа CdS, где неравновесные дырки предпочтительно захватываются на *r*-центры, которые обладают большой асимметрией сечений захвата ($s_{nr} = 10^{-20}$ см², $s_{pr} \sim 10^{-13}$ см²) [7]. Отметим, что сечение захвата дырки отрицательно заряженным поверхностным состоянием, связанным с адсорбированным на CdS кислородом принимает значение из интервала 10^{-20} – 10^{-23} см² [7]. В результате неравновесного заряжения адсорбционных поверхностных состояний энергия активации адсорбции в заряженной форме E_{A3} скачкообраз-

но уменьшится на величину E_{AS} , и адсорбция переходит в облегченную форму, где энергия фотоадсорбции E_{AF} всецело определяется энергией активации захвата молекулы адсорбционным центром E_A .

Таким образом, исследование кинетики фото- и “темновой” адсорбции при различных температурах позволяет в соответствии с изложенным непосредственно оценить энергии активации адсорбции в нейтральной и заряженной формах.

На рис. 1 приведен начальный участок кинетической кривой фотоадсорбции кислорода на поверхности эпитаксиальных слоев CdS для крайних значений исследованного температурного интервала. Как показано в [8], аналогичный характер имеют и кривые кинетики “темновой” адсорбции кислорода на халькогенидах кадмия.

Температурные зависимости скорости “темновой” и фотоадсорбции O_2 на поверхности эпитаксиальных слоев CdS (рис. 2) в начальной стадии заполнения поверхности $\theta \approx 1 \times 10^{-3}$ ($\theta = N_A/N^*$, $N^* = 6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ отвечают монослойному покрытию поверхности молекулами). Похожий характер имеют эти зависимости и для систем CdSe + O_2 и n -CdTe + O_2 . Прямые линии в таком полулогарифмическом масштабе указывают на экспоненциальную зависимость от температуры не только скорости “темновой” адсорбции [8], но и скорости фотоадсорбции. Определенные из наклона этих кривых величины энергии активации фото- и “темновой” адсорбции системы CdS + O_2 принимают значения $E_{AF} = 0.17 \text{ эВ}$ и $E_{AT} = 0.42 \text{ эВ}$. Аналогичные измерения для систем CdSe + O_2 и n -CdTe + O_2 приводят к следующим значениям (эВ): $E_{AF} = 0.16$, $E_{AT} = 0.36$ и $E_{AF} = 0.18$, $E_{AT} = 0.34$ соответственно.

Фотоадсорбция так же, как и “темновая”, протекает в две стадии. За первую стадию фотоадсорбции ответствен процесс захвата молекул адсорбата на поверхностные адсорбционные центры, а за вторую – процессы захвата на них фотоэлектронов (рис. 1), которые являются неактивационными. Поэтому энергию активации фотоадсорбции O_2 на CdS ($E_{AF} = E_A = 0.17 \text{ эВ}$) следует отнести к первой стадии, а именно стадии захвата молекул кислорода адсорбционными центрами на поверхности CdS. Отсюда следует, что скорость фотоадсорбции лимитируется первой стадией. Вторая же носит быстрый характер, в связи с чем достигается присутствие на поверхности достаточного для развития фотоадсорбции (в соответствии со статистическими закономерностями) числа электронов.

Что же касается “темновой” адсорбции, то обе ее стадии носят активационный характер и поэтому $E_{AT} = E_A + E_{AS}$. Поскольку $E_A = 0.17 \text{ эВ}$ для системы CdS + O_2 , то $E_{AS} = E_{AT} - E_A = 0.25 \text{ эВ}$, по-видимому, следует приравнять величине потенци-

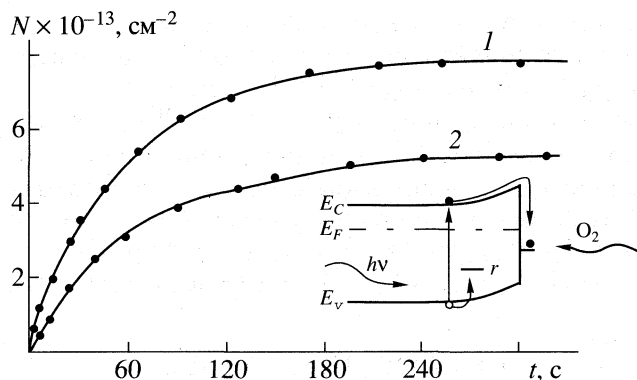


Рис. 1. Схема электронных переходов с участием адсорбционных поверхностных состояний в полупроводнике, пребывающем в неравновесных условиях и кинетические кривые фотоадсорбции кислорода на монокристаллических слоях сульфида кадмия при 298 (1) и 373 К (2); $p = 1.3 \times 10^3 \text{ Па}$, $j = 5 \times 10^{15} \text{ квант/}(\text{см}^2\text{с})$.

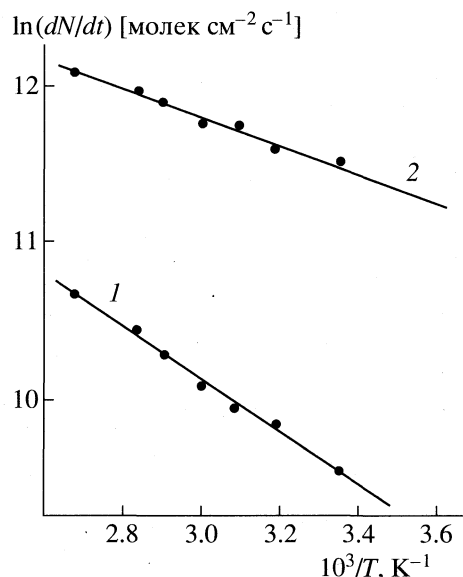


Рис. 2. Температурные зависимости скорости “темновой” (1) и фотоадсорбции (2) O_2 на эпитаксиальных слоях CdS.

ального барьера образующегося на поверхности пленок CdS после “темновой” адсорбции кислорода; $E_{AS} = 0.20 \text{ эВ}$ для системы CdSe + O_2 и $E_{AS} = 0.16 \text{ эВ}$ – для n -CdTe + O_2 . Почти равные значения ($E_A = 0.16\text{--}0.18 \text{ эВ}$) для энергий активации захвата молекул кислорода адсорбционными центрами на поверхности CdS, CdSe, n -CdTe свидетельствуют о том, что эти центры имеют общую физико-химическую природу.

Кривые на рис. 1 могут быть описаны с помощью кинетического уравнения

$$dN/dt = (2\pi mkT)^{-1/2} p C_S,$$

где p – давление, m – масса молекулы, C_S – коэффициент прилипания. В начальной стадии заполнения ($\theta = 0.005$) $C_{SO} = 3.8 \times 10^{-9}$. Для $\text{CdSe} + \text{O}_2$ и $n\text{-CdTe} + \text{O}_2$ значение $C_{SO} = 1.7 \times 10^{-8}$ и 3.1×10^{-8} соответственно. Из значений C_{SO} определено “эффективное” сечение захвата молекулы кислорода в случае фотоадсорбции адсорбционным центром $C_N = C_{SO}/N^*$; для $\text{CdS} + \text{O}_2$, $\text{CdSe} + \text{O}_2$ и $n\text{-CdTe} + \text{O}_2$ значение $C_N = 6.1 \times 10^{-24}$, 2.8×10^{-23} и $3.1 \times 10^{-23} \text{ см}^2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельников И.А. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 155. С. 654.
2. Mark P. // J. Phys. and Chem. Solids. 1964. V. 25. № 9. P. 911.
3. Katz M.J., Haas K.J. // Surf. Sci. 1970. V. 19. № 2. P. 380.
4. Бажанова А.Е., Савельева З.И. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1618.
5. Ризаханов М.А., Магомедов М.А., Магомедов Х.А. // Поверхность (физика, химия, механика). 1982. Т. 1. № 3. С. 128.
6. Магомедов М.А., Магомедов Х.А. // Изв. вузов. Физика. 1981. № 3. С. 53.
7. Мэни А. // Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977. С. 306.
8. Гасанова Р.Н., Магомедов М.А., Магомедов Х.А. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 1. С. 139.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.14+541.128

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ
В ПРИСУТСТВИИ Fe(III) И ПЕРОКСИДИСУЛЬФАТА

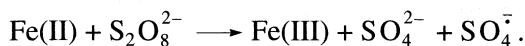
© 1999 г. И. Я. Родько, Ю. Н. Козлов, А. П. Пурмаль

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

Поступила в редакцию 17.07.98 г.

Предложен циклический механизм генерации активных частиц в системе, содержащей Fe(III) и $S_2O_8^{2-}$, при ее облучении светом с $\lambda > 350$ нм.

Известно [1, 2], что фотолиз гидроксокомплекса Fe(III) сопровождается генерацией гидроксильных радикалов, окисляющих присутствующие в растворе органические соединения, в том числе и фенолы. Как показали наши эксперименты, квантовые выходы окисления фенола близки к известным из литературы квантовым выходам фотодиссоциации $FeOH^{2+}$ под действием света как с $\lambda = 313$ нм, так и с $\lambda = 365$ нм (0.14 и 0.017) [3]. В обоих случаях в подкисленных растворах не наблюдается прямого фотолиза фенолов. Уменьшение скорости процесса в ходе облучения связано с восстановлением Fe(III) до иона Fe(II), который в кислых растворах крайне медленно окисляется кислородом. В связи с этим количество окисленного фенола соответствует количеству введенного в раствор Fe(III). Следовало ожидать, что превращения значительных количеств фенола, существенно превышающих $[Fe(III)]_0$, можно достичь, обеспечивая регенерацию Fe(III) из Fe(II) введением в систему окислителя, например H_2O_2 , либо $S_2O_8^{2-}$. Поскольку H_2O_2 легко разлагается ионами Fe(III), более удобным представлялось использовать ион $S_2O_8^{2-}$, в присутствии которого регенерация Fe(III) осуществляется по реакции [4]



Экспериментальной проверке этих соображений и посвящена данная работа.

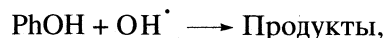
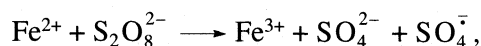
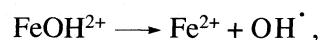
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали перхлоратную соль Fe(III), хлорную кислоту, перекристаллизованный из воды $K_2S_2O_8$, фенол, *n*-хлорфенол и трихлорфенол. Фотолиз проводили, используя свет ртутной лампы ДРШ-1000. Линию 365 нм выделяли с помощью стеклянных светофильтров. Убыль фенолов регистрировали хроматографически. Все растворы готовили, используя бидис-

тиллированную воду. Исследования выполняли в растворе 0.01 М $HClO_4$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

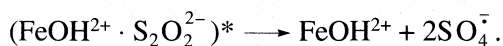
Предварительно было установлено, что облучение раствора, содержащего тот или иной фенол (Ф) и $S_2O_8^{2-}$ светом 365 нм, не приводит к сколь-нибудь заметному окислению фенолов. При введении же в эту систему ионов Fe(III) окисление наблюдается. Однако, в отличие от опытов, в которых $S_2O_8^{2-}$ отсутствует, концентрация Fe(III) не изменяется, т.е. $\Delta[Ф]/\Delta[Fe(III)] \longrightarrow \infty$. Параллельно с окислением фенола наблюдается и образование сульфата, т.е. $\Delta[SO_4^{2-}]/\Delta[Fe(III)] \longrightarrow \infty$. Результаты показывают, что реализуется сопряженный фотокаталитический процесс окисления фенолов и распада $S_2O_8^{2-}$, в котором фотокатализатором является ион Fe(III). Механизм наблюдаемого циклического процесса кажется очевидным:



Поскольку характерное время жизни Fe^{2+} ($\tau = 1/k[S_2O_8^{2-}]$) при $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-3}$ М составляет 50 с ($k = 20 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [4]), а время реакции исчисляется минутах и десятками минут, то очевидно, что стационарная концентрация Fe^{2+} мала и $[Fe(III)]_{\text{стац}} \approx [Fe(III)]_0$. В реальных экспериментах было достигнуто 10- и более кратное превышение убыли концентрации фенола над исходной концентрацией железа. Так, например, в одном из опытов

при $[\text{Fe(III)}]_0 = 2 \times 10^{-5}$ М превращению подверглось 4.3×10^{-4} М фенола.

Согласно изложенным представлениям, в присутствии $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ следовало ожидать двукратного увеличения начальной скорости окисления фенола по сравнению с опытами в отсутствие добавок $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Однако измеряемая скорость реакции оказалась больше ожидаемой. Не исключено, что увеличение квантового выхода реакции связано с сенсibilизацией ионами FeOH^{2+} распада $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Ожидаемое короткое время жизни возбужденного состояния $(\text{FeOH}^{2+})^*$ делает маловероятным предположение о том, что этот процесс происходит при соударении указанной частицы с $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Более вероятна передача энергии на ион $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, связанный в комплекс с FeOH^{2+} .



Отсутствие влияния добавок $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на поглощение FeOH^{2+} в области 365 нм указывает, что более вероятна внешнесферная координация $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

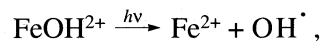
В присутствии $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и O_2 даже на начальных стадиях процесса окисления фенола образуются "тяжелые" продукты, пик которых на хроматограмме появляется после пика фенола. Не исключено, что это отражает различие механизмов взаимодействия $\text{OH}^{\cdot}$ и $\text{SO}_4^{\cdot -}$ с молекулой фенола. В первом случае первичный продукт присоединения $\text{OH}^{\cdot}$ к бензольному кольцу взаимодействует с O_2 с образованием в последующих стадиях продуктов окисления (например, хинона). Анион-радикал $\text{SO}_4^{\cdot -}$, взаимодействуя с фенолом, образует достаточно долгоживущий феноксильный радикал, продукты рекомбинации которого, по-видимому, и соответствуют наблюдаемым "тяжелым" продуктам.

При окислении значительных количеств фенола в растворе образуется осадок, который легко экстрагируется в органический растворитель и дает тот же хроматографический пик, что и отмеченный нами выше к продуктам димеризации феноксильных радикалов. Выход "тяжелых" про-

дуктов возрастает при деоксигенации исходного раствора.

По мере протекания процесса в системе накапливаются сульфат-ионы, хлорид-ионы (при окислении хлорфенолов), не растворимые в воде продукты превращения фенолов, рассеивающие свет. Все эти факторы, осложняющие процесс, должны приводить к уменьшению его скорости. Однако в нетермостатируемых условиях проведения реакции не наблюдается торможения процесса. Вероятно, ожидаемое уменьшение скорости компенсируется увеличением роли вторичных реакций – взаимодействий продуктов с ионами железа и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

В рассматриваемой системе окисления фенола, по крайней мере, на начальных стадиях, связано как с процессом фоторазложения воды



так и с активизацией ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ с образованием $\text{SO}_4^{\cdot -}$ при окислении Fe^{2+} пероксидисульфатом. В результате этого цикла концентрация Fe(III) не изменяется, т.е. реализуется фотокаталитический процесс генерации активных частиц, индуцирующих окисление фенолов, что и позволяет достичь окисления значительного по сравнению с $[\text{Fe(III)}]_0$ количества Ф. Фактически неизменность концентрации Fe(III) и индуцирование пероксидисульфатом окисления фенолов позволяют сделать вывод о сенсibilизации распада $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ионами Fe(III) светом, непосредственно не воздействующим на $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Работа выполнена при поддержке грантов INTAS (№ 93-1226ext) и Российского фонда фундаментальных исследований (№ 98-03-33189).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balzani V., Carassiti V. *Photochemistry of Coordination Compounds*. L.: Acad. Press, 1970. P. 174.
2. Shulpin G.B., Bochkova M.M., Nizova G.V., Kozlova N.B. // *Appl. Catal. B: Environmental*. 1997. V. 12. № 1. P. 1.
3. Faust B.C., Hoigne J. // *Atmospheric Environment*. 1990. V. 24A. № 1. P. 79.
4. Gupta S.S., Gupta Y.K. // *Inorg. Chem.* 1981. V. 20. P. 454.

УДК 541.18.041+541.15+541.14

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ag–Cu-КОЛЛОИДОВ НА КВАРЦЕ

© 1999 г. Т. Б. Бойцова, В. В. Горбунова, А. В. Логинов, Н. Н. Иванова

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 28.07.98 г.

Показана возможность фотохимического получения биметаллических коллоидов Ag–Cu на поверхности кварца. Изучены кинетика и характер изменения спектров плазмонного поглощения биметаллических систем в процессе фотолиза.

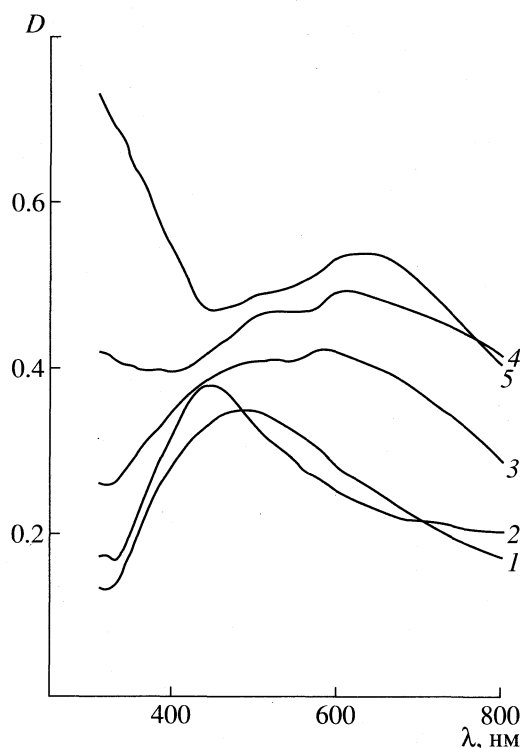
Известно, что коллоидные металлические частицы способные выступать в качестве “микро-электродов” и катализировать процессы восстановления ионов других металлов на своей поверхности [1]. Цель данной работы – фотохимическое получение биметаллических коллоидных пленок Ag–Cu на кварце, изучение их структуры и оптических свойств.

Получение биметаллических коллоидов осуществляли двумя способами по ранее описанной методике [2]: 1) последовательным фотохимическим восстановлением, при котором на поверхности коллоидной пленки одного металла осаждается второй металл; 2) одновременным восстановлением, при котором облучается раствор, содержащий смесь двух различных металлокомплексов.

В качестве исходных использовали 0.01 моль/л растворы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{BF}_4$ и $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{BPh}_4)_2$ в N,N-диметилформамиде. Систему облучали монохроматическим светом с длиной волны 254 нм ($I = 7.0 \times 10^{15}$ квант/(см² с)). В качестве твердого носителя использовали полированный кварц. Образование коллоидных биметаллических пленок на кварце регистрировали спектрофотометрически по росту оптических плотностей в интервале 300–700 нм. Состав, строение и степень заполнения поверхности кварца коллоидным металлом изучали на сканирующем электронном микроскопе JSH-840A. Рентгеновские фотоэлектронные спектры снимали с помощью электронного спектрометра PHI 5400.

На рисунке представлены спектры поглощения биметаллических пленок Ag–Cu, полученных при последовательном восстановлении меди на коллоидном серебре. Как видно из рисунка, облучение диметилформамидного раствора комплекса меди $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{BPh}_4)_2$, контактирующего с островковой пленкой серебра (коэффициент заполнения ~20%) в течение 2 мин (кривая 2) приводит к росту интенсивности плазмонной полосы по-

глощения серебра и ее гипсохромному сдвигу от 460 до 430 нм. Очевидно, при контакте пленки с раствором комплекса происходит изменение ее морфологии за счет окисления. Исходя из того, что положение максимума плазмонного поглощения определяется размером частиц [3], можно предположить, что при окислении происходит уменьшение размера частиц. На протекание этого процесса указывает спад оптической плотности в длинноволновой части спектра.



Спектры плазмонного поглощения биметаллических пленок при различной степени заполнения поверхности кварца коллоидным металлом: 1 – 20 (Ag), 2 – 25, 3 – 40, 4 – 55, 5 – 67%. Цифры у кривых соответствуют времени облучения в минутах.

Последующее облучение способствует образованию новых частиц коллоидного серебра меньшего размера, сопровождающееся увеличением "степени монодисперсности" системы. Это приводит к смещению полосы поглощения в УФ-область. Рост интенсивности полосы поглощения может быть обусловлен восстановлением серебра, находящегося в форме оксида Ag_2O . Присутствие Ag_2O в структуре исходной пленки коллоидного серебра подтверждают результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии наличием пика в РФС-спектре при 530.7 эВ.

При дальнейшем облучении в течение 3–5 мин происходит формирование плазмонного поглощения коллоидной меди с $\lambda_{\text{макс}} = 640$ нм, что указывает на "экранирование" серебряных ядер оболочкой коллоидной меди. Анализ спектров характеристического рассеяния показал, что коллоидная медь осаждается в основном на поверхности частиц серебра и не дает индивидуальных частиц на поверхности кварца. Этот факт можно объяснить высокой реакционной способностью кластеров и малых частиц коллоидной меди по отношению к растворенному в фотолите кислороду и побочным продуктам фотолиза. Частицы серебра, адсорбируя на своей поверхности частицы меди, способст-

вуют их стабилизации, образуя биметаллические интергранулярные системы.

Одновременное фотохимическое восстановление растворов комплексов серебра и меди приводит к формированию структур иного типа. При облучении в спектре коллоидных пленок наблюдается формирование хорошо разрешенных полос плазмонного поглощения в области поглощения серебра и меди. Положение максимумов плазмонных полос остается постоянным на всем протяжении фотолиза. Это указывает на вероятное формирование монометаллических коллоидных частиц серебра и меди на поверхности кварца и отсутствие электронного взаимодействия между ними.

Работа выполнена при поддержке ЕЗН РГПУ; МОиПО РФ (грант № 97-9.2-77); Администрации Санкт-Петербурга, МОиПО РФ и Российской академии наук (грант М98-2.5-15).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Henglein A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 21. P. 5457.
2. Бойцова Т.Б., Логинов А.В., Горбунова В.В. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 79. № 10. С. 1585.
3. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 543.545:519.24

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МЕТОДИКА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА БЕЛКОВ

© 1999 г. Н. Я. Цибашвили, Л. М. Мосулишвили, В. А. Барнов

Академия наук Грузии, Институт физики, Тбилиси

Поступила в редакцию 20.05.98 г.

Сконструирована оригинальная установка капиллярного электрофореза. Предложены новые методики фильтрации, инъекции и детектирования аналита. Проведено разделение смеси модельных белков и показано, что в зависимости от условий экспериментов среднее число теоретических тарелок меняется в пределах 0.95×10^5 – 1.24×10^5 .

В последнее десятилетие метод капиллярного электрофореза благодаря своим высоким аналитическим возможностям, бурно развивается [1–4]. Однако все же следует отметить недостаточное совершенство отдельных этапов осуществляемых процедур, в первую очередь, инъекции и детектирования аналита [5, 6].

В настоящей работе приводятся результаты разделения смеси модельных белков на установке капиллярного электрофореза, разработанной в Институте физики Академии наук Грузии. Предлагаются методики и приемы для предварительной подготовки капилляра к электрофорезу, способы фильтрации и инъекции аналита с обеспечением эффективного детектирования световых сигналов в широком диапазоне длин волн.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установку капиллярного электрофореза мы сконструировали по известной схеме (рис. 1). В систему включен стабилизированный источник высокого напряжения с плавной регулировкой в пределах 5–24 кВ. Ток при максимальной нагрузке достигает 10 мА. Регистрацию исследуемого

аналита проводили на спектрофотометре СФ-26 (ЛОМО. Россия), с широким диапазоном длин волн (190–1100 нм). Мы расширили кюветный отдел спектрофотометра, в частности, на верхней части кожуха сделали надстройку размером $100 \times 200 \times 300$ мм. При этом из камеры удалили каретку стандартного фотометрического устройства и на его место поставили специальное устройство с червячным механизмом, предназначенное для юстировки “окна детектирования” относительно пучка светового потока. В модифицированной таким образом камере свободно располагается капилляр длиной ~800 мм, имеющий параболическую форму. Заметим, что фотодетекторы спектрофотометра как в УФ-, так и в видимой области спектра, не потребовали существенных переделок при условии работы в режиме максимального усиления. Высоковольтное напряжение к анодной стороне кюветы подается с помощью высокочастотного кабеля через существующие в СФ газовые наконечники. В катодную цепь включен микроамперметр. Запись электрофореграмм осуществляли на одноканальном самопишущем устройстве LKB-2210.

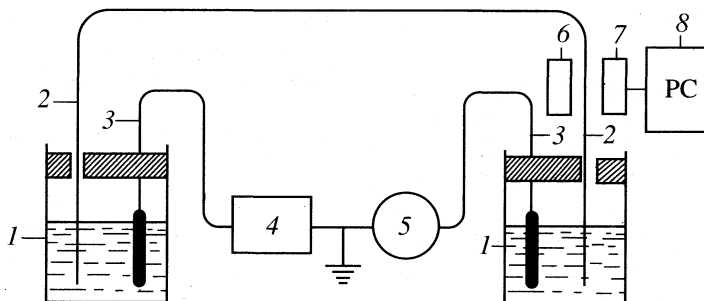


Рис. 1. Схема установки капиллярного электрофореза:

1 – буферные кюветы, 2 – капилляр, 3 – электроды, 4 – источник высокого напряжения, 5 – микроамперметр, 6 – монокроматор, 7 – детектор, 8 – система обработки данных.

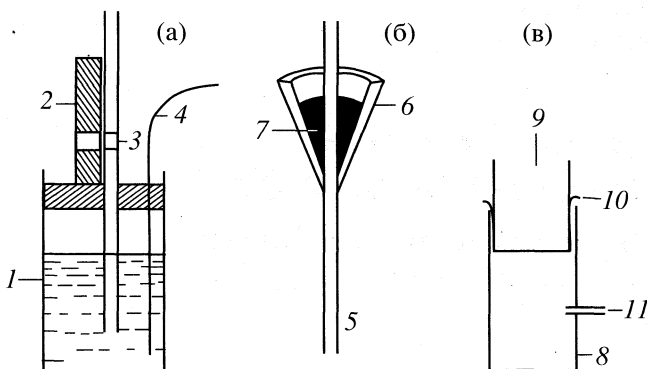


Рис. 2. Схемы модифицированной буферной кюветы (а), микроворонки (б) и минифильтрующей воронки (в); 1 – буферная кювета, 2 – медная пластинка, 3 – отверстие (“окно детектирования”), 4 – платиновый электрод, 5 – капилляр, 6 – наконечник микроворонки, 7 – эпоксидный клей, 8 – полиэтиленовая пробирка, 9 – микроворонка, 10 – ядерный фильтр, 11 – канал для вакуума.

Мы использовали немодифицированный гибкий кварцевый капилляр, окутанный в тонкий полимерный кожух (Composite Mettal Services Ltd, UK). Внутренний диаметр капилляра составляет 75 мкм, внешний – 370 мкм.

Буферные кюветы изготавливали из высокоизоляционного материала. В крышках кювет проделывали два отверстия диаметрами 2 и 4 мм для размещения электродов и концов капилляра в буфере. В качестве электродов использовали платиновые проволоки.

“Окно детектирования” в капилляре открывали сжиганием органического покрытия пламенем на длину 1–2 мм. Оголенный от защитного покрытия участок капилляра становится наиболее уязвимым местом при манипуляции. С целью предохранения капилляра от случайных повреждений катодный конец капилляра с “окном детектирования” размещали в прорезь шириной 70 мкм и высотой 1.77 мм, сделанную в медной пластинке (рис. 2а). Саму медную пластинку прикрепляли на крышку кюветы для буферного раствора.

Перед электрофорезом в капилляр пропускали 0.1 М HCl (в течение нескольких минут) для удаления металлических загрязнений. Затем пропускали бидистиллированную воду (15 мин), 0.1 М NaOH (15 мин, для активации поверхности), снова бидистиллированную воду (15 мин), затем газообразный гелий и после этого используемый в электрофорезе буфер (2–3 мин). Такую процедуру повторяли после снятия нескольких электрофореграмм. Для данного эксперимента готовили 8 мМ фосфатный буфер, pH 6.87. Этот же буфер использовали в качестве растворителя белковых макромолекул. Концентрация приготовленных растворов

по суммарному содержанию белков составляла ~1 мг/мл.

Практически у всех буферных растворов наблюдается заметное собственное поглощение, в основном, в УФ-области спектра (185–220 нм). Вследствие этого происходит снижение отношения сигнал/шум и, следовательно, ухудшаются аналитические параметры капиллярного электрофореза. Для снижения этого эффекта при подготовке буферного раствора к электрофорезу мы использовали приемы и рекомендации, изложенные в работе [7].

Для установления оптимальных параметров разделения белковых макромолекул в данной работе мы выбрали следующие, хорошо известные по аминокислотному составу и структуре препараты фирмы “SERVA”: рибонуклеазу А и химотрипсиназоген А из поджелудочной железы быка, яичный лизоцим, миоглобин из скелетных мышц лошади, протеиназу К из *Tritirachitum Album*. Во всех препаративных работах использовали бидистиллированную воду и реактивы марки “х. ч.”. С целью обеспечения экспрессности таких процедур в разных работах предлагаются различные способы [6, 8]. На наш взгляд, весьма удобно размещение на инъекционном конце капилляра гибкой микроворонки из полистиролового материала (рис. 2б) с возможностью подгонки наконечников стандартных пипетменов, например, типа Ерпендорф. Такие микроворонки облегчают и процесс промывания капилляра газообразными реагентами (гелий или азот). Фиксация капилляра в микроворонке обеспечивается эпоксидным клеем.

В наших анализах все инъекционные реагенты и буферный раствор мы предварительно фильтровали с помощью ядерных фильтров, созданных в лаборатории академика Г.Н. Флорова в Дубне [9, 10]. В данной работе мы применяли ядерные фильтры с диаметром пор 0.21–0.23 мкм, изготовленные облучением лавсана многозарядными ионами ксенона. На рис. 2в изображена форма так называемой миниманипулирующей пробирки, позволяющей очистить образцы с объемом ~5–50 мкл практически без потери аналита.

Аналит в капилляр пропускался гидростатическим способом [6]. Время инъекции составляло 15 с, а различие по высоте между концами капилляра – 10 см. В таком режиме, согласно расчетам [2, 6], капилляр заполняется образцом на длину $l_{inj} \approx 1\text{--}2$ мм. Перед началом инъекции капилляр всегда заполняли буферным раствором с использованием стандартных микропипеток. Детектирование модельных белковых образцов осуществляли при 229 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как правило, капиллярный электрофорез сопровождается электроосмотическим течением. В то время как электрофорез является ответственным за разделение ионов в соответствии с их подвижностью, электроосмос вызывает течение буферного растворителя в электрическом поле. Электроосмос зависит от распределения заряда на внутренней поверхности капилляра (ζ -потенциал). Поверхность кварцевого капилляра отрицательно заряжена в результате диссоциации силанольных групп ($\text{SiOH} \rightarrow \text{SiO}^-$). Этот заряд нейтрализуется противоионами из буфера. Возникает двойной слой, в котором доминируют положительные ионы. Если вдоль капилляра ориентировано электрическое поле, диффузионная часть двойного слоя движется параллельно стенке капилляра и уносит с собой растворитель – возникает электроосмотическое течение. Скорость электроосмоса определяется следующим уравнением [1]:

$$v_{eo} = \mu_{eo}E, \quad (1)$$

где E – напряженность электрического поля, а μ_{eo} – электроосмотическая подвижность жидкости

$$\mu_{eo} = \epsilon\zeta/4\pi\eta, \quad (2)$$

ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, η – коэффициент вязкости среды.

Учитывая, что $E = V/L_0$, а $v_{eo} = L_d/t_0$, где V – напряжение, L_0 – полная длина капилляра, L_d – длина капилляра от начала до детектора, t_0 – время миграции растворителя или нейтрального маркера, выражение (2) можно переписать:

$$\mu_{eo} = L_d L_0 / t_0 V. \quad (3)$$

Электрофоретическая скорость вещества выражается аналогичным уравнением:

$$v_{ep} = \mu_{ep}E.$$

Здесь μ_{ep} – электрофоретическая подвижность данного компонента. Эффективная скорость ми-

грации компонента в капилляре определяется суммой

$$v_m = v_{eo} + v_{ep} = (\mu_{eo} + \mu_{ep})E = \mu_m E. \quad (4)$$

Из соотношения (4) можно определить время миграции данного компонента:

$$t_m = L_d / v_m = L_d L_0 / \mu_m V. \quad (5)$$

Величины t_0 и t_m определяются непосредственно из электрофореграмм. Значения и предел варируемости миграционных коэффициентов (t_m , μ_m) в зависимости от специфики решаемых аналитических задач и использованной техники приведены во многих публикациях [1, 6, 11–14]. Ниже изложены результаты оценки основных аналитических параметров с использованием электрофореграмм маркерных белков, снятых на предложенной нами установке.

На рис. 3 представлена электрофореграмма яичного лизоцима (пик 1 соответствует нейтральному маркеру (метилловый спирт)). В данном эксперименте $V = 6$ кВ, $I = 25$ мкА, $L_0 = 30$ см, $L_d = 28$ см. Как видно из рисунка, $t_0 = 105$ с, $t_m = 750$ с. Для мобильных коэффициентов на основе выражений (3) и (5) получаем следующие значения: $\mu_{eo} = 1.33 \times 10^{-3}$ см²/(В с) и $\mu_m = 1.9 \times 10^{-4}$ см²/(В с).

Эффективность разделения в капиллярном электрофорезе для случая, когда размытие границ зон обусловлено только продольной диффузией, можно оценить уравнением Гиддингса [15]:

$$N = L_d^2 / 2Dt_m, \quad (6)$$

здесь D – коэффициент диффузии, N – число теоретических тарелок. Для низкомолекулярных веществ $D = 10^{-5}$ см²/с [2].

Согласно литературным данным, эффективность разделения отдельных белков в капиллярном электрофорезе $N = 5 \times 10^4$ – 5×10^5 [11–14].

Результаты разделения смесей модельных белков представлены на рис. 4 и в таблице. Как показывают электрофореграммы, белки элюи-

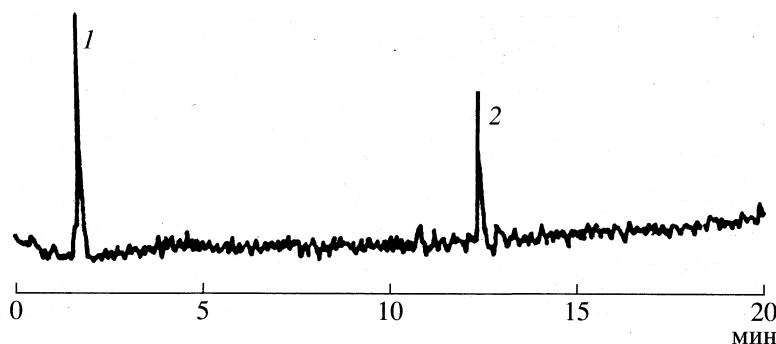


Рис. 3. Электрофореграмма яичного лизоцима. Условия: немодифицированный капилляр $L_d/L_0 = 28/30$, $d_c = 75$ мкм, буфер 8 мМ фосфат, pH 6.87; напряжение 6 кВ, ток 25 мкА. Пики: 1 – метилловый спирт; 2 – яичный лизоцим.

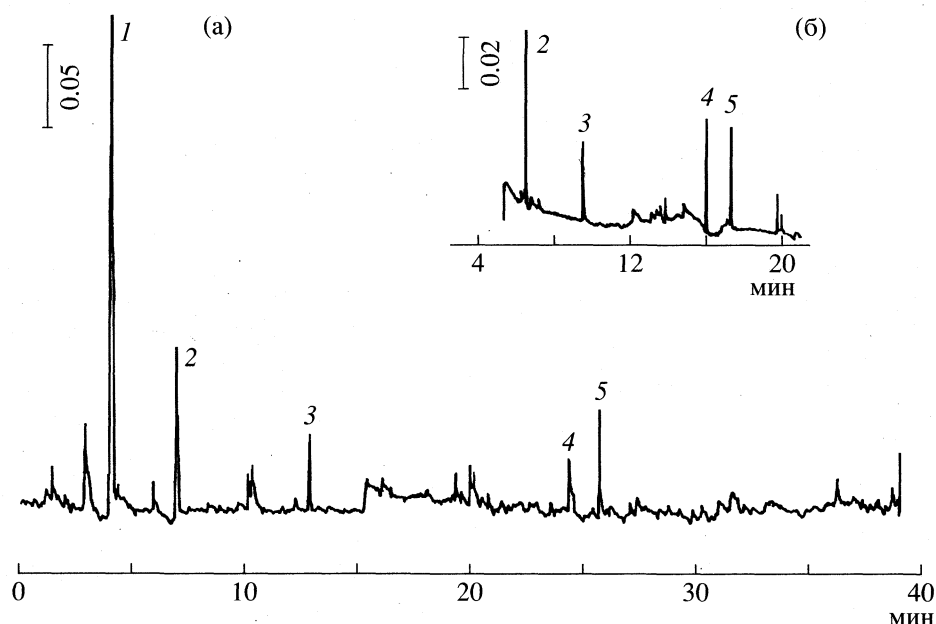


Рис. 4. Электрофореграммы смесей модельных белков (1–5 – см. таблицу). Условия: немодифицированный капилляр, $d_c = 75$ мкм; буфер 8 мМ фосфат, pH 6.87; напряжение: 10 (а) и 11 кВ (б), ток: 30 (а) и 35 мкА (б); 38/40 (а) и 34/36 (б).

руются в виде узких симметричных пиков. При этом они практически не перекрываются, т.е. разрешение представленных спектров достаточно высокое.

В таблице приведены параметры электрофоретического разделения (подвижности и число теоретических тарелок), рассчитанные с помощью формул (5) и (6). Как видно из таблицы, с увеличением молекулярной массы увеличивается и время миграции компонента. Например, при $V = 10$ кВ и $L_d/L_0 = 38/40$ подвижность самого легкого белка из смеси – рибонуклеазы А – составляет 5.9×10^{-4} см²/(В с), а подвижность химотрипсина А – 0.9×10^{-4} см²/(В с). Вместе с тем, среднее число теоретических тарелок оказалось

124400, а максимальное (для рибонуклеазы А) – 277700. С увеличением напряженности поля от 250 до 300 В/см выросло и число теоретических тарелок. Оно меняется от 170000 (для лизоцима) до 55100 (для химотрипсина А). Однако при дальнейшем увеличении E (400 В/см) не наблюдается роста эффективности разделения ($N_{cp} = 95000$), что можно объяснить уменьшением L_d до 28 см.

С целью минимизации потерь эффективности мы уменьшили различие между L_0 и L_d до 2 мм. У других авторов в основном наблюдается соотношение $L_0 - L_d \geq 10$ мм. Мы оптимизировали и другой параметр – l_{det} (длину капилляра, доступную для детектирования – “окно детектирования”). Как известно [2], для уменьшения экстра-

Времена миграции (t_m , с), подвижности (μ_m , см²/(В с)) и число теоретических тарелок (N) модельных белков (8 мМ фосфатный буфер, pH 6.87)

N	Белок	M	V = 10 кВ, I = 30 мкА $L_d/L_0 = 38/40$			V = 11 кВ, I = 35 мкА $L_d/L_0 = 34/36$			V = 12 кВ, I = 40 мкА $L_d/L_0 = 28/30$		
			t_m	$\mu_m \times 10^4$	N	t_m	$\mu_m \times 10^4$	N	t_m	$\mu_m \times 10^4$	N
1	Рибонуклеаза А	13700	260	5.9	277700	–	–	–	220	3.2	178200
2	Яичный лизоцим	14400	450	3.4	160400	340	3.3	170000	360	1.9	108900
3	Миоглобин	17800	810	1.9	891000	570	2.0	101400	540	1.3	72600
4	Протеиназа К	18500	1490	1.0	48500	960	1.2	60200	560	1.25	70000
5	Химотрипсина А	25000	1560	0.97	46300	1050	1.1	55100	870	0.81	45000
	Среднее				124400						95000

Примечание. Белки 1 и 5 получены из поджелудочной железы быка, 3 – из скелетных мышц лошади, 4 – из Tritiachitum Album; M – молекулярная масса, Да.

колоночного размыывания величина l_{det} должна соответствовать l_{inj} (занимаемой пробой длине капилляра). У нас $l_{\text{det}} \approx 1.77$ мм, $l_{\text{inj}} \approx 1-2$ мм.

В случае разделения белков существует еще один важный фактор, сильно ухудшающий параметры разделения – адсорбция заряженных макромолекул на поверхности капилляра. Для уменьшения этого процесса применяют как статические (предварительно осуществляется химическая модификация поверхности), так и динамические способы [1, 6]. В последнем случае деактивацию поверхности проводят несколькими путями, в частности, добавлением в буфер различных химических модификаторов, проведением экспериментов выше изоэлектрической точки разделяемых белков и др. (например, в работе [13] была достигнута эффективность $N = 5 \times 10^5$). Снижение уровня адсорбционных процессов анализа со стенками капилляра остается важнейшим резервом для повышения эффективности разделения белков в капиллярном электрофорезе.

Таким образом, мы изложили основные принципы создания установки капиллярного электрофореза в лабораторных условиях, привели результаты разделения маркерных белков. Мы убеждены, что возможность конструирования подобных установок существует во многих научных центрах бывшего Советского Союза.

Авторы выражают благодарность М.Д. Рухадзе, Е.Л. Кизирия и Н.А. Сапожниковой за ценные советы и содействие в процессе создания и наст-

ройки аналитического комплекса для капиллярного электрофореза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Issaq H.J., Janini G.M., Chan K.C., Rassi Z.E. // *Advances in Chromatography*. N.Y.: Marcel Dekker, 1995. V. 35. P. 101–169.
2. Бельский Б.Г., Белов Ю.В., Касалайнен Г.Е. // *Журн. аналит. химии*. 1996. Т. 51. № 8. С. 817.
3. Kuhr W.G. // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. № 12. P. 403.
4. Kurosu Y. // *J. Chromatogr. A*. 1998. V. 802. P. 391.
5. Matysik F.M. // *Ibid.* 1998. V. 802. P. 349.
6. Wallingford R.A., Eving A.C. // *Advances in Chromatography*. N.Y.: Marcel Dekker, 1989. V. 29. P. 1–76.
7. Hows M.E.P., Alfazema L.N., Perrett D. // *LC. GC. Int.* 1997. V. 10. № 10. P. 656.
8. Fanali S., Ossicine L., Foret F., Boces P. // *J. Microcolumn Separations*. 1989. V. 1. № 4. P. 190.
9. Замятин Ю.С. // *Тр. ОИЯИ*. Дубна, 1979. P18–12147. С. 153.
10. Кузнецов В.И., Анель П.Ю., Самойлова Л.И. // *Там же*, 1982. P18–82–117. С. 129.
11. Kennedler E., Schver Ch. // *GIT. Fachz. Lab.* 1990. V. 10. P. 1241.
12. Walbrochl Y., Jorgenson J.W. // *J. Chromatogr.* 1984. V. 315. P. 135.
13. Engelhardt H., Beck W., Kohr J., Schmitt Th. // *Angew. Chemie*. 1993. B. 32. № 5. S. 629.
14. Goodall D.M., Lloyd D.K., Williams S.J. // *LC. GC. Int.* 1990. V. 3. № 7. P. 28.
15. Giddings J.C. // *Sep. Sci.* 1969. V. 4. P. 181.

Х МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ

Органические пероксиды – основной источник свободных органических радикалов и широко применяемый окислительный реагент. Благодаря высокой реакционной способности и разнообразию строения органические и элементоорганические пероксиды нашли широкое применение в качестве реагентов в органическом синтезе, крупномасштабных технологических процессах и в качестве модельных соединений при изучении теоретических проблем (в том числе механизма гомолиза, различных перегруппировок), окислительно-восстановительных процессов, связи структуры с реакционной способностью.

16–18 июня 1998 г. в Москве состоялась X Международная конференция по химии органических и элементоорганических пероксидов (“Пероксиды-98”)¹, организованная Российской академией наук (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля) и Министерством общего и специального образования РФ (Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского). Финансовая поддержка была оказана Российским фондом фундаментальных исследований. В конференции приняли участие ученые России, Украины, Белоруссии, Армении, Болгарии, Венгрии, США, Израиля, Германии и др. стран, а также представители ряда фирм, производящих и использующих пероксиды. Участники конференции систематизировали результаты более чем 150-летнего развития химии пероксидов в преддверии третьего тысячелетия.

Программа конференции включала 65 устных и более 100 стендовых докладов по следующим разделам:

- физическая и аналитическая химия,
- пероксиды в биохимических процессах,
- гомолитические и гетеролитические реакции,
- синтез органических и элементоорганических пероксидов,
- применение пероксидов в синтезе и переработке полимеров и в других технологических процессах.

Во вступительном докладе В.Л. Антоновского (ИХФ РАН) были подведены итоги развития хи-

мии органических пероксидов, основные направления применения пероксидов в химии, экологии, промышленности, систематизированы результаты изучения молекулярной структуры, электрохимические и спектральные свойства, реакционная способность в ионных и радикальных реакциях пероксидов всех классов.

Р.Ф. Васильев рассмотрел преобразование химической энергии в свет на примере модельного процесса термического распада циклических пероксидов. Квантово-химическими методами он проанализировал процесс хемивозбуждения, исследовал эволюцию порядков связи, энергетические профили состояний S_0 , T_1 , S_1 вдоль координаты реакции. Экспериментальные доказательства протекания в растворах цепных реакций с энергетическим разветвлением были получены при изучении распада диоксетанов, катализированного лантаноидами (В.П. Казаков, А.И. Волошин, С.С. Остахов, Уфимский институт органической химии РАН (УИОХ)). В ряде докладов В.П. Казакова, В.В. Шерешовца, Е.Г. Хурсана и др. (УИОХ) были рассмотрены хемилюминесценция и кинетические закономерности термического и каталитического разложения диоксиранов, 1,2-диоксетанов и триоксидов.

Иницирующее действие озонида 1-децена на процесс окисления кумола изучено болгарскими учеными (S.K. Rakovsky, M.P. Anachov, R.K. Fotty, S.K. Ivanov). Е.Т. Денисов и Т.Г. Денисова систематизировали и обработали в рамках предложенной ими параболической модели экспериментальные данные по реакции кетальных, гидропероксильных и семихинонового радикалов с рядом пероксидов, а также провели расчеты кинетических параметров генерирования радикалов ряда бимолекулярных реакций с участием гидропероксидов. Исследование В.В. Липесом кинетики и термохимии реакции обмена водородом между алкильным радикалом и пероксидом подтвердило наличие обратимости реакции при автоокислении цикланов и позволило обосновать ряд особенностей жидкофазного окисления углеводородов.

Влияние структуры полимерной матрицы на кинетику и механизм автоокисления макромолекул и на разложение гидропероксидных групп рассмотрены в докладе Ю.А. Михеева, Л.Н. Гусевой и Г.Е. Заикова. Пероксидный механизм аномального эффекта фотохимического последейст-

¹ X Международная конференция по химии органических и элементоорганических пероксидов. Тез. докл. Отв. ред. В.Л. Антоновский. М., 1998.

вия при окислении блок-сополимера бутадиена со стиролом предложен В.Б. Ивановым и Е.Ю. Хавиной. Закономерности разложения гидропероксидов в микрогетерогенных системах, формирующихся в зависимости от свойств добавок ПАВ и твердых нанодисперсных оксидов в углеводородной среде, установленные О.Т. Касаикиной, позволили ей предположить модель каталитического микрореактора. В.Н. Ветчинкина, О.Н. Эмануэль и И.П. Скибида обнаружили аномалии кинетики распада гидропероксида кумола в присутствии *o*-фенантролинов меди в водно-спиртовых растворах в присутствии и в отсутствие кислорода. Эти аномалии связывают с фазовыми переходами от гомогенных растворов к мицеллярным средам.

Особенности термо- и фотораспада поверхностных слоев тонких пленок 3-метил-3-трет-бутилпероксид-1-бутирилсеребра были изучены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии В.Е. Агабековым с сотр. (Беларусь) В.М. Жулин предложил при рассмотрении влияния высокого давления на экспериментальные параметры активации гомолиза пероксидов и др. соединений учитывать и изменение трансмиссионного коэффициента с изменением локальной структуры растворителя. Л.В. Петров и В.М. Соляников показали, что кислотнo-каталитическое разложение гидропероксидов с образованием свободных радикалов при добавлении кетонов многократно ускоряется благодаря промежуточному образованию полупероксикетала. В.Л. Антоновский систематизировал результаты исследований кинетики и механизма кислотнo-каталитических реакций гидропероксидов с кислородсодержащими продуктами окисления углеводов.

З.Б. Алфаси (Израиль), П. Нета (США) и Г.И. Хайкин (Россия) определили, что винил- и арилпероксирадикалы окисляют органические соединения с константами скорости реакций 10^5 – 10^9 л/(моль с), т.е. значительно быстрее, чем алкилпероксиды.

Методом матричной ИК-спектроскопии Э.Г. Баскир, В.А. Королев и О.М. Нефедов исследовали колебательные спектры, пути пиролиза в газовой фазе 1,1,1-трифтор-2-хлорэтилпероксильного радикала и его фотодеструкции в матрице аргона. Н.И. Моисеева, А.Е. Гехман, В.В. Минин, Г.М. Ларин и И.И. Моисеев обнаружили аномальное уширение спектров ЭПР ряда свободных радикалов, которое они объяснили спин-спиновым обменом между радикалом и $^1\text{O}_2$. Это явление авторы рекомендовали использовать как новый тест на присутствие синглетного кислорода в растворе.

Квантово-химическое направление представлено работами С.Л. Хурсана, А.В. Рыжкова,

Л.А. Михайлова и др. по моделированию реакций карбонилородов и расчету энергии диссоциации связи О–О в гидропероксидах. Р.В. Васильев рассчитал строение тетраоксида ROOOOR и пути реакции его распада по центральной связи О–О. К.В. Боженко и В.Л. Антоновский провели квантово-химическое исследование структуры и конформационной подвижности ацилпероксинитратов. Е.В. Николаев, В.И. Ионов, Э.М. Мамедов оценили параметры элементарных стадий окисления углеводов.

Следует отметить также теоретический анализ торсионно-вращательных спектров простейших пероксидов (Г.А. Пицевич и И.П. Зятков (Беларусь)), термохимические работы Ю.Я. ВанЧин-Сяня и В.Н. Дибривно (Украина).

В области биофизики большинство докладов было посвящено процессам пероксидного окисления липидов (ПОЛ). В. Каган (V. Kagan, США) оценил вклад ПОЛ фосфолипидов живых клеток, инициированного пероксидами, в развитие апоптоза. В работах Н.П. Пальминой, Н.Г. Храповой, А.Г. Шишкиной (Россия), К.Г. Каргезяна с сотр. (Армения) проанализированы кинетика и механизм ПОЛ в биологических мембранах, клетках и *in vivo* в норме и патологии. Р.П. Евстигнеева проанализировала проблемы биологического окисления и особо остановилась на каталитических свойствах синтетических моделей активного центра пероксидаз – геминпептидов. В.З. Ланкин исследовал субстратную специфичность липоксигеназ, восстанавливающих липогидропероксиды в соответствующие спирты. Болгарские ученые (V.D. Kortenska, N.V. Yanishlieva) исследовали влияние алифатических спиртов на кинетику ПОЛ. Ю.А. Ершов предложил интересный вариант пероксидного окисления в качестве модели роста биологических популяций под действием ингибиторов и промоторов. Он получил экотоксикологическое уравнение, описывающее динамику популяций разных видов в зависимости от условий окружающей среды.

Конференция показала, что ученые России, СНГ, несмотря на экономические трудности, продолжают занимать лидирующее положение не только в физической химии пероксидов, но и в других направлениях химии органических и элементoорганических пероксидов.

Дальнейшее развитие теоретических и прикладных исследований пероксидов следует ожидать как в традиционных областях химии, так и при решении экологических проблем и изучении биологических процессов.

В.Л. Антоновский

ИНФОРМАЦИЯ О “СОРОСОВСКОМ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОМ ЖУРНАЛЕ”

С 1996 года выходит “Соросовский образовательный журнал”, первоначальной целью издания которого было представление школьным учителям и старшеклассникам современной информации о достижениях естественных наук: биологии, химии, физики, наук о Земле и математики, т.е. той информации, которую в условиях сильного дефицита научной и научно-популярной литературы получить предполагаемые читатели журнала не могли. Журнал публикует в год около 200 статей, из них 40–45 статей по различным направлениям химии, значительную долю которых составляют статьи по строению вещества, кинетике химических процессов, катализу, а также по другим направлениям физической химии. Среди авторов статей академики РАН В.В. Болдырев, Н.С. Зефилов, Ю.Д. Третьяков, М.М. Шульц, член-корреспонденты РАН А.А. Берлин, А.Б. Зезин и многие другие выдающиеся ученые нашей страны, в том числе авторы “Журнала физической химии”.

К настоящему времени уже стало очевидным, что журнал не только читают, но и широко используют в своей педагогической деятельности многие профессора и преподаватели университетов и других высших учебных заведений страны. Журнал позволяет получать современную информацию об успехах естественных наук, о новых научных идеях, достижениях и разработках, формирует проблемный подход к преподаванию, помогает знакомиться не только с последними достижениями науки, но и с новыми идеями в широчайшем круге естественнонаучного знания.

“Соросовский образовательный журнал” рассылается бесплатно по всем школам нашей страны, библиотекам ведущих высших учебных заведений, а также всем Соросовским профессорам, доцентам и преподавателям средней школы.

Сдано в набор 25.12.98 г.

Подписано к печати 25.03.99 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отг. 10.6 тыс.

Уч.-изд. л. 25.1

Бум. л. 12.0

Тираж 431 экз.

Зак. 2562

Отпечатано в типографии “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6