

ISSN 0044-4537

Том 73, Номер 8

Август 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 № 8 1999 Август

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, Р.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 8, 1999

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Энтальпия экстраординации имидазола некоторыми металлопорфиринами протогруппы  
*М. Б. Березин, О. М. Чернова* 1335
- Влияние способа приготовления на термические фазовые превращения оксида циркония, модифицированного сульфат-ионами  
*В. В. Лунин, А. О. Туракулова, Н. Н. Кузнецова* 1340
- Термодинамические свойства и устойчивость интерметаллидов Nb, Ti, Zr, Hf и V с малым содержанием переходных металлов и водорода (азота)  
*Р. Ф. Балабаева, И. А. Васильева, И. С. Сухушина, И. В. Алексеев* 1345
- Тепловые эффекты полиморфных превращений в жидком алюминии  
*И. А. Новохатский* 1348

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Взаимосвязь свойств слоев борофосфорносиликатного стекла с условиями их роста при химическом осаждении из газовой фазы  
*В. Ю. Васильев* 1351
- Превращения метанола на молекулярных ситах CoAPO  
*М. В. Вишнецкая, А. Б. Приселкова, О. А. Пономарева, И. Ф. Московская, Б. В. Романовский* 1357
- Синергизм действия инициаторов окисления сульфита – ионов железа и пероксидисульфата  
*О. А. Травина, Ю. Н. Козлов, А. П. Пурмаль, И. Я. Родько* 1361
- Влияние промоторов на активность и селективность Sb–Mo–O-катализаторов окисления изобутилена  
*В. М. Жизневский, В. В. Гуменецкий, Л. В. Бажан* 1366

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Кондуктометрическое определение константы диссоциации иона анилина при различных температурах  
*А. А. Силков* 1371
- Расчет вклада растворителя в работу сольватации иона методом численного эксперимента  
*Е. Н. Бродская, А. И. Русанов* 1376
- Диэлектрическая релаксация в водных растворах диметилформамида и диметилмочевины  
*А. К. Лященко, А. С. Лилеев, А. Ф. Борина* 1382
- Влияние комплексонов на кинетику растворения оксида меди(II) в кислых средах  
*Е. Ю. Невская, Б. Е. Зайцев, И. Г. Горичев, А. Д. Изотов* 1388
- Модель расслаивания двух электролитов с различными зарядами ионов  
*Н. К. Ткачев, М. А. Кобелев* 1393
- Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул растворителя в разбавленных растворах полидиметилсилоксана  
*В. А. Севрюгин, Г. И. Васильев, В. Д. Скирда* 1398

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Потенциальная кривая основного электронного состояния димера меди  
*А. Д. Смирнов* 1404

ЯМР-исследование водных растворов меди(II) и никеля(II) <i>В. Е. Зорин, А. Г. Лундин, В. А. Финкельштейн</i>	1411
Температурная зависимость частоты ЯКР при реориентациях атомных групп, внешних по отношению к квадрупольным ядрам <i>И. А. Кюнцель, В. А. Мокеева</i>	1416
Неэмпирический анализ колебательного спектра 3,3-диметил-1-бутена <i>Ж. Р. Де Марэ, Ю. Н. Панченко, А. В. Абраменков</i>	1422

### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Оценка влияния стерического фактора при сорбции органических веществ ионитами <i>В. А. Кузьминых, М. В. Рожкова, Г. А. Чикин</i>	1429
Учет перепада давления при определении изотермы адсорбции газохроматографическим методом <i>В. П. Шкилев</i>	1434
Вычисление распределения адсорбционных центров по энергиям активации десорбции на основе данных температурно-программированной десорбции <i>В. П. Шкилев</i>	1437
Теоретический анализ обмена ионов $H^+$ - $Na^+$ на карбоксильных катионитах <i>А. В. Мамченко, Е. А. Валуйская</i>	1443
Механизм эффекта Ребиндера при разрушении алюмосиликатного стекловолокна в атмосфере паров воды <i>С. Н. Новиков</i>	1452
Закономерности сорбции ионов цинка и кадмия эфирами целлюлозы из водно-спиртовых растворов электролитов <i>Н. А. Багровская, Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов</i>	1460
Формирование адсорбционных слоев при кристаллизации вольфрама из смеси $WF_6-H_2$ <i>Ю. В. Лахоткин</i>	1465

### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

Изостерические газохроматографические характеристики удерживания воды и изопропанола на поливинилтриметилсилане <i>Т. А. Котельникова, Е. П. Агеев</i>	1470
Применение слабых органических протолитов для формирования градиента рН в хромотофокусировании <i>А. Б. Тессман, А. В. Иванов, П. Н. Нестеренко, А. В. Гармаш</i>	1476

### **ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Конвекционный массоперенос в системах растворы полиметафениленизофталамида-осадители <i>О. И. Начинкин, Л. В. Швагурцева</i>	1480
Зависимость параметров удерживания органических соединений на капиллярной колонке с полярной фазой от содержания воды в газе-носителе <i>В. Г. Березкин, Т. П. Попова</i>	1484

### **КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Уравнения динамики разделения эмульсий волокнистым фильтром <i>В. М. Бельков</i>	1489
Численное моделирование разделения стабилизированных эмульсий волокнистым фильтром <i>В. М. Бельков</i>	1493



Низкотемпературное жидкофазное окисление гексафторпропилена молекулярным кислородом. Влияние температуры реакции <i>В. В. Шаповалов</i>	1495
Параметры активации вязкого течения в растворах $MgCl_2$ и $BaCl_2$ <i>Н. Д. Азизов, Т. С. Ахундов</i>	1498
Эмпирическая зависимость теплоемкости твердых органических веществ от температуры <i>В. С. Иорши</i>	1501
Термодинамические функции тетрабромида германия в интервале температур 5–315 К <i>Г. А. Березовский, Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, И. Е. Пауков</i>	1504
Термодинамическая модель квазирегулярного раствора электролитов <i>А. М. Кутьин, Д. В. Пядушкин, А. Д. Зорин</i>	1507
Некоторые особенности термодинамики массопереноса в трехмерной межфазовой области раздела <i>Э. В. Вейцман</i>	1511
Расчет кинетики сорбции бидисперсным сорбентом при переменной концентрации сорбтива на границах зерен <i>П. П. Золотарев</i>	1514
Реакции радикалов при распаде ди- <i>трет</i> -бутилпероксида в среде фенилацетата <i>И. М. Борисов, З. Ф. Шарфутдинова, А. А. Гусманов, Д. А. Михайлов</i>	1517

---

---

# Contents

---

---

**Vol. 73, No. 8, 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 Enthalpy of Extracoordination of Imidazole by Some Metalloprotoporphyrins  
*M. B. Berezin and O. M. Chernova* 1335
- The Effect of the Preparation Procedure on Thermal Phase Transitions  
in Zirconium Oxide Modified by Sulfate Ions  
*V. V. Lunin, A. O. Turakulova, and N. N. Kuznetsova* 1340
- The Thermodynamic Properties and Stability of Nb, Ti, Zr, Hf, and V Intermetallic Compounds  
with Low Contents of Transition Metals and Hydrogen (Nitrogen)  
*R. F. Balabaeva, I. A. Vasil'eva, I. S. Sukhushina, and I. V. Alekseev* 1345
- Thermal Effects of Polymorphic Transitions in Liquid Aluminum  
*I. A. Novokhatskii* 1348
- 

## CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- Interrelation between the Properties of Borophosphorosilicate Glass Layers  
and the Conditions of Their Growth during Chemical Vapor Deposition  
*V. Yu. Vasil'ev* 1351
- Transformations of Methanol on CoAPO Molecular Sieves  
*M. V. Vishnetskaya, A. B. Priselkova, O. A. Ponomareva,  
I. F. Moskovskaya, and B. V. Romanovskii* 1357
- Synergism of the Action of Sulfite Oxidation Initiators, Iron and Peroxydisulfate Ions  
*O. A. Travina, Yu. N. Kozlov, A. P. Purmal', and I. Ya. Rod'ko* 1361
- Promoter Effects on Activity and Selectivity of Sb–Mo–O Catalysts of Isobutylene Oxidation  
*V. M. Zhiznevskii, V. V. Gumenetskii, and L. V. Bazhan* 1366
- 

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Conductometric Determination of Anilinium Ion Dissociation Constant at Various Temperatures  
*A. A. Silkov* 1371
- Numerical Experiment Calculations of Solvent Contributions to the Work of Solvation of Ions  
*E. N. Brodskaya and A. I. Rusanov* 1376
- Dielectric Relaxation in Aqueous Solutions of Dimethylformamide and Dimethylurea  
*A. K. Lyashchenko, A. S. Lileev, and A. F. Borina* 1382
- Complexone Effects on the Kinetics of Solution of Copper(II) Oxide in Acid Media  
*E. Yu. Nevskaya, B. E. Zaitsev, I. G. Gorichev, and A. D. Izotov* 1388
- A Model of Stratification of Two Electrolytes with Different Ionic Charges  
*N. K. Tkachev and M. A. Kobelev* 1393
- The Concentration Dependences of Self-Diffusion Coefficients  
for Solvent Molecules in Dilute Solutions of Polydimethylsiloxane  
*V. A. Sevryugin, G. I. Vasil'ev, and V. D. Skirda* 1398
-

## STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- Potential Curve of the Ground Electronic State of Copper Dimer  
*A. D. Smirnov* 1404
- Spin-Lattice Relaxation of Protons in Aqueous Solutions of Copper(II) and Nickel(II)  
*V. E. Zorin, A. G. Lundin, and V. A. Finkel'shtein* 1411
- The Temperature Dependence of the NQR Frequency in Reorientations of Atomic Groups External with Respect to Quadrupole Nuclei  
*I. A. Kyuntsel' and V. A. Mokeeva* 1416
- Ab Initio* Vibrational Analysis of 3,3-Dimethyl-1-Butene  
*G. R. De Maré, Yu. N. Panchenko, and A. V. Abramnikov* 1422
- 

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

- Estimation of the Steric Factor for the Sorption of Organic Compounds on Ionites  
*V. A. Kuz'minykh, M. V. Rozhkova, and G. A. Chikin* 1429
- Gas Chromatographic Determination of Adsorption Isotherms: Taking Pressure Drop into Account  
*V. P. Shkilev* 1434
- Calculation of Adsorption Site Distributions with Respect to Desorption Activation Energies from Programmed-Temperature Desorption Data  
*V. P. Shkilev* 1437
- H<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup> Ion Exchange on Carboxylic Cationites  
*A. V. Mamchenko and E. A. Valuskaya* 1443
- Mechanism of the Rebinder Effect for the Destruction of Aluminoborosilicate Glass Fiber  
*S. N. Novikov* 1452
- Regularities of Zinc and Cadmium Ion Sorption from Aqueous-Alcohol Electrolyte Solutions by Cellulose Esters  
*N. A. Bagrovskaya, T. E. Nikiforova, and V. A. Kozlov* 1460
- Formation of Adsorption Layers during Tungsten Crystallization from WF<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> Mixtures  
*Yu. V. Lakhotkin* 1465
- 

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

- Isosteric Gas-Chromatographic Characteristics for the Retention of Water and Isopropanol on Polyvinyltrimethylsilane  
*T. A. Kotelnikova and E. P. Ageev* 1470
- Use of Weak Organic Protolytes to Form a pH Gradient during Chromatofocusing  
*A. B. Tessman, A. V. Ivanov, P. N. Nesterenko, and A. V. Garmash* 1476
- 

## OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

- Convective Mass Transfer in Polymetaphenyleneisophthalamide Solution-Precipitant Systems  
*O. I. Nachinkin and L. V. Shvagturtseva* 1480
- Dependence of the Parameters of Retention of Organic Compounds in a Capillary Column Packed with a Polar Phase on the Content of Water in the Carrier Gas  
*V. G. Berezkin and T. P. Popova* 1484
- 

## SHORT COMMUNICATIONS

- Dynamic Equations for the Separation of Emulsions on Fibrous Filters  
*V. M. Bel'kov* 1489
- Numerical Simulation of the Separation of Stabilized Emulsions on Fibrous Filters  
*V. M. Bel'kov* 1493

Effect of Temperature on Low-Temperature Liquid-Phase Oxidation of Hexafluoropropene by Molecular Oxygen <i>V. V. Shapovalov</i>	1495
Parameters of Activation of Viscous Flow in $MgCl_2$ and $BaCl_2$ Solutions <i>N. D. Azizov and T.S. Akhundov†</i>	1498
Empirical Estimation of the Temperature Dependence of the Heat Capacities of Solid Organic Compounds <i>V. S. Iorish</i>	1501
Thermodynamic Functions of Germanium Tetrabromide over the Temperature Range 5–315 K <i>G. A. Berezovskii, L. N. Zelenina, T. P. Chusova, and I. E. Paukov</i>	1504
Thermodynamic Model of Quasi-regular Electrolyte Solutions <i>A. M. Kut'in, D. V. Pyadushkin, and A. D. Zorin</i>	1507
Some Features of the Thermodynamics of Mass Transfer in Three-dimensional Interphase Regions <i>E. V. Veitsman</i>	1511
Calculation of Sorption Kinetic Curves for Bidispersed Sorbents with Time-Dependent Sorbate Concentration at the Grain Boundaries <i>P. P. Zolotarev</i>	1514
Reactions of Radicals during the Decomposition of Di- <i>tert</i> -Butyl Peroxide in Phenyl Acetate <i>I. M. Borisov, Z. F. Sharafutdinova, A. A. Gusmanov, and D. A. Mikhailov</i>	1517

---

---

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.979.733:541.1

### ЭНТАЛЬПИЯ ЭКСТРАКООРДИНАЦИИ ИМИДАЗОЛА НЕКОТОРЫМИ МЕТАЛЛОПОРФИРИНАМИ ПРОТОГРУППЫ

© 1999 г. М. Б. Березин, О. М. Чернова

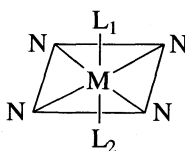
Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 08.06.98 г.

Калориметрическим методом при 298.15 К измерены изменения энтальпии при растворении дейтеро-, гематопорфирина и их комплексов с Zn(II) и Cd(II) в бензоле, хлороформе, тетрахлорметане с добавками имидазола. Оценен энтальпийный вклад экстраординации имидазола на металлопорфиринах. Обсуждено влияние структурных особенностей строения сольватной оболочки порфиринов на энтальпийные характеристики межчастичных взаимодействий.

Экстракомплексам и явлению экстраординации на металлопорфиринах заслуженно уделяется большое внимание [1–5]. Это обусловлено тем, что биологические функции металлопорфиринов, такие как фотосинтез, фиксация и перенос кислорода гемоглобином крови и другие ферментативные процессы связаны, в первую очередь, с экстраординацией, т.е. присоединением дополнительных молекулярных лигандов молекулой металлопорфирина.

Схематично порфириновый экстракомплекс изображен структурой (I), где М – центральный ион металла-комплексобразователя, L<sub>1</sub> и L<sub>2</sub> – дополнительные (экстра) молекулярные лиганды. К настоящему времени накоплен и обобщен обширный материал во вопросам экстраординации азот- и кислородсодержащих молекул металлопорфиринами [2]. Однако исследования в этой области до сих пор проводятся с применением преимущественно метода спектрофотометрического титрования [6], который не позволяет непосредственно измерять изменение энтальпийных характеристик протекающей реакции.



(I)

В связи с этим нами при 298.15 К измерены энтальпии растворения ( $\Delta_{pc}H^\circ$ ) порфиринов-лигандов группы протопорфирина-IX: дейтеро- и гематопорфирина, а также их комплексов с Zn(II) и Cd(II) в чистых бензоле, хлороформе, тетрахлорметане и с добавками имидазола. По разности  $\Delta_{pc}H^\circ$  в смешанных и индивидуальных раствори-

телях рассчитаны энтальпии переноса (относительной сольватации) для порфиринов-лигандов и энтальпии экстраординации имидазола металлопорфиринами.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, очистка и выделение порфиринов описаны в [7]. Используемые в работе органические растворители марки “х. ч.” дополнительно сушили согласно [8]. Имидазол очищали перекристаллизацией из этанола. Измерения энтальпии растворения измеряли на прецизионном калориметре с изотермической оболочкой переменной температуры [9]. После проведения калориметрического опыта регистрировали электронные спектры поглощения растворов порфиринов на спектрофотометре “Specord M40”. Методика эксперимента состояла в следующем. В реакционный сосуд калориметра весовым методом (весы WA-34, погрешность измерений  $5 \times 10^{-5}$  г) загружали раствор имидазола в некоординирующемся на металлопорфиринах растворителе (бензол, хлороформ, тетрахлорметан). В ампулу помещали соответствующий порфирин. Ячейку собирали, термостатировали и проводили опыт. Концентрацию имидазола в растворе изменяли от 1.5 до  $5 \times 10^{-3}$  мол. доли. Концентрацию порфирина выдерживали постоянной ( $2 \times 10^{-5}$  мол. доли). Серии опытов с одной и той же концентрацией имидазола повторяли 2–3 раза. Систематическая ошибка в калориметрическом эксперименте не превышала 0.001 Дж, а максимальная случайная – не более  $\pm 5\%$ . Экспериментальные данные приведены в табл. 1–4.

**Таблица 1.** Изменение энтальпии при растворении и энтальпии переноса порфиринов в системе бензол–имидазол (кДж/моль,  $\pm 5\%$ ,  $x$  – мол. доли имидазола)

$x \times 10^5$	$H_2\Pi$		$Zn\Pi$			$Cd\Pi$		
	$\Delta_{pc}H^\circ$	$-\Delta_{пер}H^\circ$	$\Delta_{pc}H^\circ$	$-\Delta_{пер}H^\circ$	$-\Delta_{сол}H^\circ$	$\Delta_{pc}H^\circ$	$-\Delta_{пер}H^\circ$	$-\Delta_{сол}H^\circ$
гематопорфирин								
0.0	20.4	0	20.3	0	0	17.8	0	0
1.5	20.1	0.3	18.0	2.3	2.0	9.2	8.6	8.3
5.0	20.0	0.4	9.8	10.5	10.1	6.8	11.0	10.6
10.0	19.8	0.6	7.5	12.8	12.2	2.7	15.1	14.5
15.0	19.5	0.9	5.0	15.3	14.4	3.0	14.8	13.9
50.0	19.2	1.2	-1.8	22.1	20.9	2.4	15.4	14.2
150.0	18.5	1.9	-6.8	27.1	25.2	2.1	15.7	13.8
500.0	16.8	3.6	-8.6	28.9	25.3			
дейтеропорфирин								
0	35.8	0	37.5	0	0	18.4	0	0
1.5	35.6	0.2	37.0	0.5	0.3	13.8	4.6	4.4
5.0	35.0	0.8	35.4	2.1	1.3	13.5	4.9	4.1
10.0	34.9	0.9	32.1	5.4	4.5	12.1	6.3	5.4
15.0	34.2	1.6	31.6	5.9	4.3	10.3	8.1	6.5
50.0	34.0	1.8	30.8	6.7	4.9	7.3	11.1	9.3
150.0	33.1	2.7	27.3	10.2	7.5	6.0	12.4	9.7
500.0	32.4	3.4	26.5	11.0	7.6	5.1	13.3	9.9

Примечание. Для гематопорфиринов приведены изменения относительно тетраметилового эфира, для дейтеропорфирина – относительно диметилового эфира.

**Таблица 2.** Изменение энтальпии при растворении и энтальпии переноса порфиринов в системе хлороформ–имидазол (кДж/моль,  $\pm 5\%$ )

$x \times 10^5$	$H_2\Pi$		$Zn\Pi$			$Cd\Pi$		
	$-\Delta_{pc}H^\circ$	$\Delta_{пер}H^\circ$	$-\Delta_{pc}H^\circ$	$-\Delta_{пер}H^\circ$	$-\Delta_{сол}H^\circ$	$-\Delta_{pc}H^\circ$	$-\Delta_{пер}H^\circ$	$-\Delta_{сол}H^\circ$
гематопорфирин								
0	31.8	0	25.9	0	0	24.8	0	0
1.0	31.7	0.1	30.3	4.4	4.5	25.7	0.9	1.0
5.0	30.8	1.0	35.5	9.6	10.6	28.8	4.0	5.0
10.0	30.7	1.1	49.0	23.1	24.2	35.5	10.7	11.8
50.0	30.5	1.3	53.3	27.4	28.7	36.6	11.7	13.0
100.0	30.1	1.7	55.1	29.2	30.9	37.1	12.3	14.0
500.0	29.0	2.8	54.2	28.3	31.1	36.5	11.7	14.5
дейтеропорфирин								
0	-10.8	0	-10.2	0	0	-10.6	0	0
1.0	-10.9	0.1	-9.8	0.4	0.5	-10.2	0.4	0.5
5.0	-12.8	2.0	-9.5	0.7	2.7	-8.3	2.3	4.3
10.0	-13.0	2.2	-9.2	1.0	3.2	-6.5	4.1	6.3
50.0	-12.9	2.3	-8.2	1.3	3.4	-3.9	6.7	8.8
100.0	-13.0	2.2	-4.9	5.3	7.5	-2.3	8.3	10.5
500.0	-13.1	2.3	-4.5	5.7	8.0	-2.1	8.5	10.8

Примечание. Для гематопорфиринов приведены изменения относительно тетрабутилового эфира, для дейтеропорфирина – относительно диметилового эфира.

**Таблица 3.** Изменение энтальпии при растворении и энтальпии переноса порфиринов в системе тетрахлорметан–имидазол (относительно трибутилового эфира, кДж/моль,  $\pm 5\%$ )

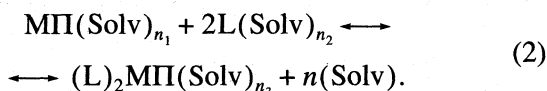
$x \times 10^5$	H <sub>2</sub> ГП		CdГП		
	$\Delta_{pc}H^\circ$	$-\Delta_{пер}H^\circ$	$\Delta_{pc}H^\circ$	$-\Delta_{пер}H^\circ$	$-\Delta_{сол}H^\circ$
0	5.0	0	10.6	0	0
1.0	4.7	0.3	10.1	0.5	0.2
10.0	4.5	0.5	3.0	7.6	7.1
100.0	3.4	1.6	-1.1	11.7	10.1

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс экстраординации молекулярных лигандов координационно ненасыщенными металлопорфиринами (МП) в общем случае происходит согласно уравнению:



С учетом сольватации уравнение (1) в предельном случае следует записать следующим образом:



Из уравнения следует, что характер взаимодействия металлопорфирин–экстралиганд в растворителях различной природы может существенно изменяться. Нами в качестве среды для проведения реакции (1) выбраны апротонные (бензол, тетрахлорметан) и протондонорный (хлороформ) растворители.

Анализ экспериментальных данных (табл. 1, 3) показывает, что при растворении порфиринов-лигандов в бензоле и тетрахлорметане с добавками имидазола происходит незначительное изменение энтальпии по сравнению с чистыми растворителями. Имидазол в растворе может проявлять как электронодонорные свойства за счет пары электронов у атома азота в положении 3, которые выражены сильнее, так и электроноакцепторные – за счет “кислого” атома водорода при N-атоме в положении 1 [10]. К тому же концентрация имидазола, как электронодонорной добавки, в растворе на несколько порядков ниже, чем растворителя и соизмерима с концентрацией порфирина. Однако и при таких низких концентрациях имидазола в растворе он оказывает заметное влияние на свойства чистого растворителя. Меньше всего это влияние проявляется при растворении порфиринов-лигандов в системах бензол–имидазол и четыреххлористый углерод–имидазол (табл. 1, 3). Энтальпии переноса из смешанного растворителя в индивидуальный близки к нулю. Изменений в электронном спектре поглощения (ЭСП) в этом случае практически не наблюдается (табл. 4).

Координационно-ненасыщенные комплексы порфиринов, попадая в раствор, насыщают свое химическое сродство, присоединяя молекулы имидазола в качестве экстралигандов, что сопровождается bathochromным смещением (5–12 нм) первой полосы поглощения в ЭСП (табл. 4) и значительным увеличением энтальпий переноса и аксиальной координации уже при первых  $((1.5\text{--}5.0) \times 10^{-5}$  мол. доли) добавках имидазола к чистому

**Таблица 4.** Положение первой полосы поглощения ( $\lambda_1$ , нм) в ЭСП порфиринов в зависимости от состава растворителя

$x$	Бензол–имидазол			Хлороформ–имидазол			CCl <sub>4</sub> –имидазол	
	H <sub>2</sub> ГП	ZnГП	CdГП	H <sub>2</sub> ГП	ZnГП	CdГП	H <sub>2</sub> ГП	CdГП
0	625.7	571.4	559.8	622.7	570.1	560.1	625.8	557.1
10 <sup>-5</sup>	625.5	576.9	570.1	635.8	576.5	565.0	625.9	558.3
10 <sup>-4</sup>	625.5	576.9	570.1	635.8	579.3	565.0	625.9	562.2
10 <sup>-3</sup>	625.5	576.9	570.1	635.8	579.3	565.0	625.9	562.2
10 <sup>-2</sup>	625.5	576.9	570.1	635.8	579.3	567.2		
	H <sub>2</sub> ДП	ZnДП	CdДП	H <sub>2</sub> ДП	ZnДП	CdДП		
0	622.7	567.5	560.8	619.6	567.5	558.0		
10 <sup>-5</sup>	622.7	567.5	568.1	627.9	567.5	559.3		
10 <sup>-4</sup>	622.7	567.5	568.3	627.9	572.1	565.8		
10 <sup>-3</sup>	622.7	569.8	568.3	627.9	572.1	571.5		
10 <sup>-2</sup>	622.7	569.8	568.3	627.9	579.5	571.5		

растворителю (табл. 1, 3). Энтальпии экстраординации ( $\Delta_{\text{сол}}H^\circ$ ) находили как разность между энтальпиями переноса металлопорфирина и лиганда при одном и том же составе растворителя, т.е.

$$\Delta_{\text{сол}}H^\circ = \Delta_{\text{пер}}H^K - \Delta_{\text{пер}}H^L. \quad (3)$$

Присоединение экстралигандов Cd-порфиринами проявляется в энтальпийных характеристиках при более низких ( $1.5 \times 10^{-5}$  мол. доли), чем для Zn-порфиринов, концентрациях имидазола в растворе, что связано, по-видимому, с различной природой комплексов (Cd-порфирины являются комплексами с преимущественно ионной связью металл-порфирин, а Zn-порфирины – ковалентного типа [1]).

Влияние природы порфирина-лиганда также находит свое отражение в изменении энтальпий экстраординации ( $\Delta_{\text{сол}}H^\circ$ ) имидазола металлопорфиринами. Энтальпии экстраординации имидазола Zn- и Cd-комплексами с гематопорфирином имеют, как правило, большие положительные значения, чем для комплексов с дейтеропорфирином. Это справедливо как при максимальных, так и при промежуточных концентрациях имидазола в растворе (табл. 1), т.е.  $\Delta_{\text{сол}}H_{\text{МГП}} > \Delta_{\text{сол}}H_{\text{МДП}}$ . Это обусловлено, видимо, большей основностью дейтеропорфирина-лиганда по сравнению с гематопорфирином [11]. У порфирина с большей основностью эффективный положительный заряд на ионе металла оказывается в значительной степени скомпенсированным, что должно приводить к ослаблению взаимодействия металл-экстралиганд, в соответствии с наблюдаемым.

Интересными представляются данные, полученные нами для системы хлороформ-имидазол и, прежде всего, для растворов порфиринов-лигандов (табл. 2). Энтальпии переноса  $H_2ГП$  (взяты тетрабутиловый эфир) и  $H_2ДП$  в чистый хлороформ имеют небольшие положительные значения и, на первый взгляд, не привлекают внимания. Однако сильный батохромный сдвиг первой полосы поглощения в ЭСП (13 нм у  $H_2ГП$  и 8 нм у  $H_2ДП$ ) свидетельствует о протекании процесса, сопровождающегося увеличением электронной плотности в макрокольце при переходе от чистого хлороформа к смесям хлороформ-имидазол. Такой эффект взаимодействия порфирин-лиганд-имидазол наблюдается лишь в среде хлороформа и не проявляется в бензоле и четыреххлористом углероде. Объяснение этому следует искать в различной прочности сольватных оболочек лигандов в растворителях различной природы. Так, молекулы бензола, по-видимому, ориентируясь в сольватной оболочке над и под плоскостью лиганда по типу “колода карт” и находясь в значительном избытке, оказывают экранирующее действие по отноше-

нию к молекулам имидазола. В результате взаимодействие порфирин-имидазол затруднено.

По данным [12, 13] четыреххлористый углерод образует с порфиринами сольватную оболочку с очень плотной молекулярной упаковкой. В результате здесь также проявляется экранирующее действие сольватной оболочки, образованной молекулами четыреххлористого углерода. Хлороформ, по-видимому, не экранирует молекулу порфирина-лиганда, что способствует  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействию имидазола с пиррольными кольцами молекулы порфирина-лиганда, имеющими подобные системы  $\pi$ -электронов. Таким образом, здесь имеет место конкурентное взаимодействие хлороформа и имидазола за молекулу порфирина-лиганда, несмотря на то, что концентрация имидазола в растворе очень мала по сравнению с концентрацией хлороформа.

Изменение энтальпий переноса и экстраординации металлопорфиринов в системе хлороформ-имидазол принципиально не отличается от наблюдаемого для рассмотренных выше систем. Следует отметить, что энтальпии экстраординации имидазола ( $\Delta_{\text{сол}}H^\circ$ ), рассчитанные по уравнению (3), для одного и того же комплекса в пределах погрешности эксперимента мало зависят от растворителя, выбранного в качестве среды.

Данные табл. 1–3 свидетельствуют о том, что увеличение концентрации имидазола в растворе сверх какой-то определенной для каждого металлопорфирина не приводит к изменению энтальпии экстраординации, т.е. происходит “насыщение” металлопорфирина экстралигандом.

Таким образом, в результате исследования определены концентрационные границы и количественно оценены изменения энтальпии экстраординации имидазола Zn- и Cd-порфиринами группы протопорфирина. Экспериментально показано экранирующее влияние сольватной оболочки дейтеро- и гематопорфирина, состоящей из молекул бензола и тетрахлорметана, от взаимодействия порфирин-имидазол.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 160 с.
2. Березин Б.Д., Койфман О.И. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 12. С. 2389.
3. Medhi O.K., Silver J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990. P. 263.
4. Yamanoto Y., Natal N., Chojo R., Inove Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1991. V. 64. P. 3199.
5. Березин М.Б., Семейкин А.С., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Координац. химия. 1991. Т. 17. № 9. С. 1257.



6. Койфман О.И., Королева Т.А., Березин Б.Д. // Тр. ИХТИ. 1976. Вып. 20. С. 78.
7. Березин М.Б., Семейкин А.С., Койфман О.И., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 1. С. 48.
8. Вайсбергер А. Органические растворители. М.: Мир, 1976. 447 с.
9. Чернова О.М. Термохимия растворения порфиринов группы протопорфирина-IX и их Cu-, Zn-, Cd-комплексов в смешанных органических растворах. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1997. 156 с.
10. Эппликвист Д., де Пюи Ч., Райнхард К. Введение в органическую химию. М.: Мир, 1985. 381 с.
11. Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 137–181.
12. Антина Е.В., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. № 12. С. 118.
13. Антина Е.В., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Там же. 1989. № 11. С. 116.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.451.543.222.8:546.831–31"226

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО СУЛЬФАТ-ИОНАМИ

© 1999 г. В. В. Лунин, А. О. Туракулова, Н. Н. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 19.06.98 г.

Исследованы термические свойства и фазовые превращения оксидов циркония, модифицированных сульфат-ионами, методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции криптона. Показано, что прочность связи сульфат-групп с поверхностью оксида циркония и их количество зависят от способа приготовления. Установлено, что при модификации аморфного гидроксида циркония образцы содержат  $0.8 \text{ мг/м}^2$  групп  $\text{SO}_4$ , тогда как в кристаллических образцах содержание сульфат-групп составляет  $0.3 \text{ мг/м}^2$ . Образцы, приготовленные на основе аморфного гидроксида циркония, термически стабильны до температуры 820 К, соответствующие образцы, приготовленные на основе кристаллического  $\text{ZrO}_2$ , стабильны до 920 К. Отмечено влияние  $\text{SO}_4$ -групп на термические фазовые превращения и величину удельной поверхности модифицированного гидроксида циркония. Даны рекомендации по использованию этих образцов в качестве катализаторов.

Оксид циркония широко используется в качестве кислотного-основного бифункционального катализатора и эффективного носителя. Его поверхность одновременно проявляет кислотные и основные, восстановительные и окислительные свойства [1, 2]. Новые физико-химические и каталитические свойства придает поверхности  $\text{ZrO}_2$  модификация ее сульфат-ионами. Оксид циркония, модифицированный сульфат-ионами, обладает суперкислотными свойствами. В работах М.Е. Вольпина и соавторов [3–5] отмечается исключительная активность и селективность традиционных суперкислот по отношению к парафинам: они эффективно катализируют фрагментацию, изомеризацию, галогенирование, алкилирование *n*-алканов, окислительное сочетание циклоалканов. Высокую каталитическую активность и селективность в кислотнокатализируемых реакциях (изомеризация, ацилирование, этерификация) проявляет модифицированный сульфат-ионами оксид циркония [1, 6–8].

Классический метод получения твердых кислотных катализаторов на основе оксида циркония состоит из двух этапов: 1) синтез гидроксида циркония (осаждением из водных растворов солей циркония основанием) или оксида циркония (термическое разложение солей, термическая обработка гидроксида циркония и др.); 2) обработка полученных соединений раствором серной кислоты или их пропитка раствором сульфата аммония [9]. В последние годы получил распространение альтернативный метод – метод золь-гель-технологии, который позволяет получать эти системы

в одну стадию [10]. Суть метода заключается во введении серной кислоты в раствор непосредственно при гидролизе алкоксидов циркония при осаждении  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ . Общим для этих катализаторов является то, что на конечном этапе они проходят стадию отжига при температурах 750–825 К [9], 870 К [7], 845 К [6], 923 К [8], что приводит к активации катализатора [11]. Как известно [12], оксид циркония при нагревании до 1480 К претерпевает ряд фазовых превращений. Фазовый состав катализатора, состояние поверхности, прочность связи  $\text{SO}_4$ -групп с оксидом циркония являются важнейшими характеристиками катализатора.

В данной работе изучено влияние способов приготовления, кристаллического состояния оксида циркония в момент приготовления на термические свойства оксида циркония, модифицированного сульфат-группами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы оксида циркония, модифицированного  $\text{SO}_4$ -группами, готовили двумя способами:

1) обработкой оксидов циркония, полученных различными методами ( $\text{ZrO}_2$ -1;  $\text{ZrO}_2$ -2;  $\text{ZrO}_2$ -3;  $\text{ZrO}_2$ -4;  $\text{ZrO}_2$ -5), серной кислотой;

2) обработкой свежеприготовленного гидроксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ -6) серной кислотой с последующим переводом гидроксида в оксид циркония.

Образцы  $\text{ZrO}_2$ -1 и  $\text{ZrO}_2$ -2 получали из оксихлорида и оксинитрата циркония соответственно. Из водных растворов соответствующих солей осаждали гидроксид циркония концентрирован-

ным раствором аммиака (25%). Осадок отделяли, промывали, сушили на воздухе при 393 К в течение 24 ч. Полученный гидроксид прокаливали 5 ч при 873 К. Образец  $ZrO_2-3$  был приготовлен термическим разложением  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (973–1023 К, 8 ч). В работе также был использован гидроксид циркония марки “х. ч.” (образец  $ZrO_2-4$ ). Взаимодействием  $ZrNiH_x$ , подвергнутого окислительно-восстановительной обработке с концентрированным раствором  $HCl$  при кипячении, был приготовлен образец  $ZrO_2-5$ .

Модификацию оксида циркония сульфат-группами проводили следующим образом. Навеску оксида циркония обрабатывали 0.5 М раствором  $H_2SO_4$  (15 мл на 1 г оксида) в течение 2–3 ч. Затем осадок отфильтровывали, высушивали на воздухе в течение суток и прокаливали при 873 К в течение 3 ч (образцы  $ZrO_2-1-SO_4$ ,  $ZrO_2-2-SO_4$ ,  $ZrO_2-3-SO_4$ ,  $ZrO_2-4-SO_4$ ,  $ZrO_2-5-SO_4$ ).

Образец  $ZrO_2-6-SO_4$  был приготовлен на основе гидроксида циркония ( $ZrO_2-6$ ), полученного из оксинитрата циркония. Гидроксид циркония осаждали обработкой раствора оксинитрата циркония концентрированным раствором аммиака. Осадок отделяли, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение двух суток. Удельная поверхность полученного гидроксида составила  $132.0 \text{ м}^2/\text{г}$ . Модифицирование сульфат-ионами проводили путем обработки раствором серной кислоты различной концентрации (0.5, 1.0 и 3.0 М) с последующим фильтрованием, сушкой на воздухе при 383 К в течение 24 ч и прокаливанием при различной температуре.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на установке “ДРОН-2” с использованием излучения  $CoK\alpha$ .

Удельную поверхность образцов рассчитывали по низкотемпературной адсорбции криптона (метод БЭТ). Относительная ошибка при определении величины удельной поверхности не превышала 15%.

Дифференциально-термический и термогравиметрические анализы образцов проводили на дериватографе Q-1500Д (фирма “МОМ”, Венгрия). Нагрев образцов осуществляли в платиновых тиглях в динамическом режиме до 1773 К. Скорость нагрева – 7.5 К/мин.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены данные о фазовом составе и величине удельной поверхности оксида циркония и оксидов циркония, модифицированных  $SO_4$ -группами. Как видно из таблицы, при формировании кристаллической структуры оксидов циркония существенную роль играет термичес-

**Таблица 1.** Фазовый состав и удельная поверхность катализаторов на основе  $ZrO_2$  ( $T_{обр}$  – температура обработки)

Образец	$T_{обр}$ , К	Фазовый состав	$S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
$ZrO_2-1$	873	$ZrO_2(M)$	5
$ZrO_2-2$	873	$ZrO_2(M)$	10
$ZrO_2-3$	973–1023	$ZrO_2(T, M)$	28
$ZrO_2-4$	393–403	$ZrO_2(A)$	116
$ZrO_2-5$	623	$ZrO_2(M)$	39
$ZrO_2-1-SO_4$	873	$ZrO_2(M)$	3
$ZrO_2-2-SO_4$	873	$ZrO_2(M)$	10
$ZrO_2-3-SO_4$	873	$ZrO_2(T, M)$	26
$ZrO_2-4-SO_4$	873	$ZrO_2(T)$	105
$ZrO_2-5-SO_4$	873	$ZrO_2(M)$	36

Обозначения: Т – тетрагональная фаза, М – моноклиная фаза;  $\underline{T}$ ,  $\underline{M}$  – тетрагональная и моноклиная фазы (до 15%) соответственно.

**Таблица 2.** Зависимость удельной поверхности образца  $ZrO_2-1$  от температуры прокаливания ( $\tau$  – время прокаливания)

$T$ , К	Фазовый состав	$\tau$ , ч	$S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
373	A	2	80
473	A	2	63
573	A	2	45
673	T, M	2	29
773	$\underline{T}$ , M	2	18
873	M	1	9
873	M	5	5

Обозначения: А – аморфная фаза; Т, М,  $\underline{T}$  – см. табл. 1.

кая обработка образцов. О фазовых превращениях оксида циркония при нагревании сообщалось в работе [12]. Фазовые превращения (табл. 1) сопровождаются изменением величин удельной поверхности. Так, с увеличением температуры прокаливания гидроксида циркония, полученного осаждением из водного раствора оксихлорида циркония, с 373 до 876 К величина удельной поверхности уменьшается в 16 раз (табл. 2). Такая зависимость характерна для оксидов и объясняется ростом упорядоченности структуры с увеличением температуры обработки [13].

Модификация поверхности оксида циркония сульфат-ионами не приводит к существенным изменениям термических свойств образца и величины удельной поверхности, если обработке серной кислотой подвергались кристаллические образцы  $ZrO_2$  (табл. 1, образцы  $ZrO_2-1-SO_4$ ,  $ZrO_2-2-SO_4$ ,  $ZrO_2-3-SO_4$ ,  $ZrO_2-5-SO_4$ ). В случае системы  $ZrO_2-4-SO_4$ , когда исходный образец  $ZrO_2-4$  был амор-

**Таблица 3.** Фазовый состав образцов оксида циркония в зависимости от температуры прокаливания

T, К	ZrO <sub>2</sub> -6	ZrO <sub>2</sub> -6-SO <sub>4</sub>
700	T, <u>M</u>	A
820	T, M	T
870	M, <u>T</u>	T
970	M	T
1070	M	T, <u>M</u>

фен, прокаленный при 873 К модифицированный образец содержит тетрагональную фазу ZrO<sub>2</sub>, тогда как чистый оксид циркония, прошедший те же температурные обработки, состоит из смеси моноклинной и тетрагональной фаз. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние SO<sub>4</sub>-групп на формирование кристаллической структуры оксида циркония, когда поверхность катализатора формируется в процессе обработки не оксида, а гидроксида циркония.

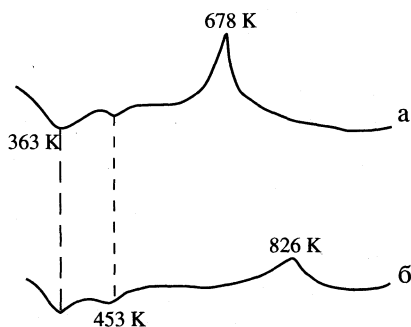
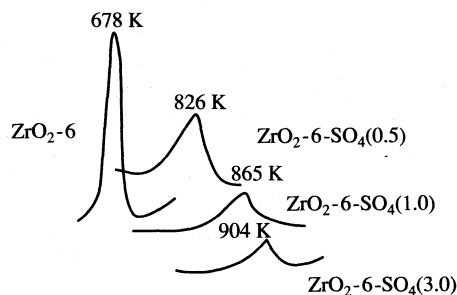
В табл. 3 представлены результаты исследования фазового состава образцов ZrO<sub>2</sub>-6 (гидроксид циркония) и ZrO<sub>2</sub>-6-SO<sub>4</sub>, прокаленных при различных температурах. Согласно литературным данным [11, 12], аморфная фаза оксида циркония

переходит в метастабильную тетрагональную при температуре 673 К. Модификация оксида циркония сульфат-ионами затрудняет переход аморфной фазы в метастабильную тетрагональную. Тетрагональная фаза появляется в образцах ZrO<sub>2</sub>-6-SO<sub>4</sub>, прокаленных лишь при температуре 820 К (табл. 3). Наличие на поверхности оксида циркония SO<sub>4</sub>-групп препятствует также переходу метастабильной тетрагональной фазы в моноклинную вплоть до 1000 К, тогда как в немодифицированном образце (ZrO<sub>2</sub>-6) моноклинная фаза появляется при температурах около 700 К. Эти данные согласуются с результатами работ [8, 9], в которых сообщалось о смещении температуры фазовых переходов оксида циркония при его модифицировании сульфат-ионами в область более высоких температур.

Результаты, полученные методом рентгенофазового анализа, подтверждаются данными дифференциально-термического анализа. На рис. 1 приведены ДТА-кривые образцов ZrO<sub>2</sub>-6 и гидроксида циркония, обработанного раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Эндотермические пики, наблюдаемые при 363 и 453 К, соответствуют удалению адсорбированной воды и дегидратации поверхности. Экзотермический максимум при 678 К для ZrO<sub>2</sub>-6 соответствует кристаллизации оксида циркония [12]. Модификация поверхности сульфат-ионами приводит к сдвигу данного пика (678 К) в область более высоких температур (826 К) и уменьшению его амплитуды. При этом, как видно из рис. 2 и 3, смещение экзотермического пика в высокотемпературную область тем больше, чем выше концентрация серной кислоты, которая использовалась для модификации поверхности и соответственно, больше количество адсорбированных сульфат-групп на поверхности.

Таким образом, образование связи между оксидом циркония и сульфат-ионами затрудняет переход аморфной фазы в тетрагональную структуру. Модифицирование поверхности ZrO<sub>2</sub> сульфат-ионами приводит также к небольшому повышению температуры перехода моноклинной формы в высокотемпературную тетрагональную. Например, для образцов ZrO<sub>2</sub>-6 и ZrO<sub>2</sub>-6-SO<sub>4</sub> данный фазовый переход осуществляется при температурах 1460 и 1500 К соответственно. Каталитические свойства оксида циркония, модифицированного сульфат-ионами, зависят не только от фазового состава оксида циркония. Существенную роль играют прочность связи сульфат-групп с оксидом циркония, а также их количество.

В табл. 4 приведены результаты термогравиметрического определения количества сульфат-групп, адсорбированных на поверхности образцов, полученных различными методами. Концентрация SO<sub>4</sub>-групп, рассчитанная на единицу поверхности, для образцов, полученных модифицированием по-

**Рис. 1.** Кривые ДТА образцов ZrO<sub>2</sub>-6 (а) и ZrO<sub>2</sub>-6-SO<sub>4</sub> (б).**Рис. 2.** Изменение температуры перехода аморфного оксида циркония в тетрагональную модификацию для образцов ZrO<sub>2</sub>-6 и ZrO<sub>2</sub>-6-SO<sub>4</sub> (в скобках указана концентрация серной кислоты, моль/л).

**Таблица 4.** Влияние способа приготовления на количество сульфат-групп ( $N$ ) и температуру их удаления с поверхности оксида циркония

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$N$		$T_1^*$ , К	$T_2^*$ , К
		мг/г	мг/м <sup>2</sup>		
ZrO <sub>2</sub> -1-SO <sub>4</sub>	3	0.90	0.30	1213	1328
ZrO <sub>2</sub> -2-SO <sub>4</sub>	10	2.66	0.27	1048	1233
ZrO <sub>2</sub> -3-SO <sub>4</sub>	26	7.80	0.30	9180	1158
ZrO <sub>2</sub> -4-SO <sub>4</sub>	105	30.89	0.29	918	1108
ZrO <sub>2</sub> -5-SO <sub>4</sub>	36	10.95	0.30	918	1143
ZrO <sub>2</sub> -6-SO <sub>4</sub>	91	67.00	0.74	841	1003
ZrO <sub>2</sub> -6-SO <sub>4</sub>	102	74.48	0.73	823	993
ZrO <sub>2</sub> -6-SO <sub>4</sub>	105	84.06	0.80	848	1013

Обозначения:  $T_1^*$  – температура начала удаления сульфат-групп,  $T_2^*$  – температура максимальной скорости удаления сульфат-групп.

верхности оксида циркония, практически постоянна и составляет примерно 0.3 мг SO<sub>4</sub>-групп на 1 м<sup>2</sup> или  $\sim 2 \times 10^{18}$  SO<sub>4</sub>-групп/м<sup>2</sup>. Если предположить, что на полностью гидроксильированной поверхности ZrO<sub>2</sub> может находиться  $10^{19}$  OH-групп/м<sup>2</sup>, то легко показать, учитывая разницу радиусов и зарядов анионов, что заполнение поверхности сульфат-ионами составляет примерно половину монослоя. Полученное значение ( $2 \times 10^{18}$  групп/м<sup>2</sup>) соответствует предельно возможному в условиях этих опытов заполнению поверхности сульфат-группами, несмотря на то, что при модификации вводился значительный избыток серной кислоты (не менее  $3 \times 10^{19}$  SO<sub>4</sub>-групп на 1 м<sup>2</sup> поверхности). Такие же значения поверхностной концентрации сульфат-ионов ( $20.7 \times 10^{-5}$  г/м<sup>2</sup>) были получены в работе

[10] для образцов, приготовленных методом золь-гель-технологии. Из табл. 4 следует, что модифицированные образцы оксида циркония стабильны до температуры 920 К и следовательно, в каталитических экспериментах могут быть использованы при температурах вплоть до 900 К.

Обработка поверхности гидроксида циркония серной кислотой позволяет адсорбировать большее количество SO<sub>4</sub>-групп, чем при обработке оксида циркония (табл. 4). При этом концентрация сульфат-ионов с увеличением молярности раствора серной кислоты увеличивается незначительно. В случае образцов ZrO<sub>2</sub>-6-SO<sub>4</sub> сульфат-группы слабее связаны с поверхностью и начинают удаляться при более низких температурах (841, 828, 848 К).

Таким образом, на основании полученных данных, можно сделать следующие выводы.

1) Максимальная степень сульфатирования поверхности достигается при модифицировании аморфного гидроксида циркония ( $\sim 0.8$  мг SO<sub>4</sub>-групп/м<sup>2</sup> ZrO<sub>2</sub>), а не кристаллического оксида циркония (0.3 мг SO<sub>4</sub>-групп/м<sup>2</sup> ZrO<sub>2</sub>).

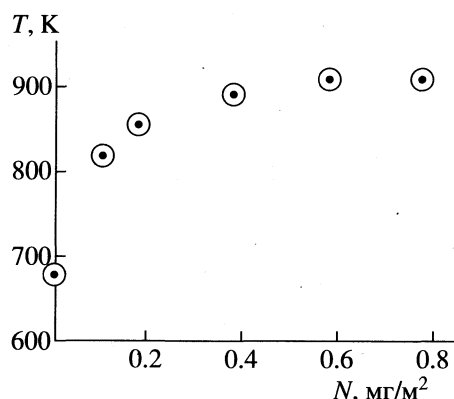
2) Сульфат-группы, связанные с поверхностью оксида циркония, начинают удаляться при температурах  $\sim 820$  К, если обработке кислотой подвергался аморфный гидроксид циркония, и 920 К, если сульфатировался кристаллический оксид циркония. В связи с этим в каталитических экспериментах катализаторы на основе сульфатированного оксида циркония могут быть использованы при температурах не выше 820 и 920 К соответственно;

3) Сульфатирование поверхности гидроксида циркония приводит к смещению температуры фазовых переходов (аморфная фаза–метастабильная тетрагональная–моноклинная–высокотемпературная тетрагональная) в область более высоких температур, что необходимо учитывать при приготовлении катализаторов на основе модифицированного сульфат-ионами оксида циркония.

Данная работа выполнена при финансовой помощи Программы поддержки ведущих научных школ России (грант 96-15-97469).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanabe K. // Mater. Chem. and Phys. 1985. V. 15. № 13. P. 347.
2. Xu B.Q., Yamauchi T., Tanabe K. // Chem. Lett. 1988. № 10. P. 1663.
3. Akhrem I.S., Afanas'eva L.V., Orlinkov A.V., Vol'pin M.E. // Mendeleev Commun. 1994. V. 4. P. 131.
4. Ахрем И.С., Орлинков А.В., Афанасьева Л.В., Вольпин М.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 5. С. 1208.
5. Ахрем И.С., Орлинков А.В., Афанасьева Л.В., Вольпин М.Е. // Там же. 1996. № 5. С. 1214.



**Рис. 3.** Влияние количества SO<sub>4</sub>-групп на температуру кристаллизации аморфной фазы оксида циркония в тетрагональную (по данным ДТА).

6. *Hino M., Arata K.* // Chem. Lett. 1985. № 10. С. 1483–1486.
7. *Лунин В.В., Бадина Е.Ю., Кузнецова Н.Н., Туракулова А.О.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2777.
8. *Арата К., Хино М.* // Советско-японский семинар по катализу. “Ацилирование и этерификация, катализируемые твердыми сверхкислотами”. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1983. С. 7–15.
9. *Arata K.* // Adv. Catal. 1990. V. 37. P. 165.
10. *Armendariz H., Cod B., Tichit D., Figueras F.* // J. Catal. 1998. V. 173. P. 345.
11. *Hitta M., Sakon H.* // Aomurak. Appl. Catal. 1984. № 10. P. 215.
12. *Бадина Е.Ю., Туракулова А.О., Лунин В.В.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1991. Т. 32. № 3. С. 234.
13. *Рейнтен Х.Т.* Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 332–385.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ Nb, Ti, Zr, Hf и V С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ВОДОРОДА (АЗОТА)

© 1999 г. Р. Ф. Балабаева\*, И. А. Васильева\*\*, И. С. Сухушина\*\*, И. В. Алексеев\*

\*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

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

Поступила в редакцию 30.06.98 г.

С использованием экспериментальных значений  $\Delta H_{\text{H}}^{\text{изб}}$  и  $\Delta S_{\text{H}}^{\text{изб}}$  ( $\Delta H_{\text{N}}^{\text{изб}}$  и  $\Delta S_{\text{N}}^{\text{изб}}$ ) для твердых растворов водорода и азота в металлах рассчитаны параметры взаимодействия водорода с решетками гафния и ванадия  $\epsilon_{\text{H}}^{\text{M}}$  и азота с решеткой ниобия  $\epsilon_{\text{N}}^{\text{M}}$ , легированных малыми добавками переходных металлов, коэффициенты активности водорода и азота  $\gamma_{\text{H}}(\text{M})$  и  $\gamma_{\text{N}}(\text{M})$ ,  $\overline{\Delta H}_{\text{H}}$ ,  $\overline{\Delta H}_{\text{N}}$ ,  $\overline{\Delta S}_{\text{H}}$ ,  $\overline{\Delta S}_{\text{N}}$ , энтальпийные ( $\eta_{\text{H}}^{\text{M}}$  и  $\eta_{\text{N}}^{\text{M}}$ ) и энтропийные ( $\sigma_{\text{H}}^{\text{M}}$  и  $\sigma_{\text{N}}^{\text{M}}$ ) параметры взаимодействия сплавов типа  $\text{Hf}_{1-y}\text{M}_y\text{H}_x$ ,  $\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{H}_x$  и  $\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x$  ( $y = 0.01$ ,  $x = 0.01$ ) в интервале 1100–1300 К.

Определение активностей кислорода, водорода и азота в сплавах внедрения при легировании их переходными металлами является важной задачей как с точки зрения прогнозирования поведения сплавов в соответствующих газовых средах, так и целенаправленного выбора легирующего металла для изменения устойчивости сплава, что тесно связано, например, с его каталитической активностью. Активности неметаллов могут быть определены экспериментально или с помощью различных модельных представлений.

Ранее нами методом ЭДС при высоких температурах были определены активности кислорода в сплавах ванадия, легированных железом [1]. Было показано, что для сплавов, содержащих 1–5% кислорода и 1–2% легирующего металла, характер зависимости активности кислорода от состава хорошо описывается статистико-термодинамической моделью твердого раствора в квазихимическом приближении, предложенной Вагнером [2]. Поскольку экспериментальное определение активности неметаллов (O, H, N) в сплавах является очень трудоемким, была использована эта модель для сплавов Nb, Ti, Zr, Hf и V, легированных другими неметаллами (1–2%). Согласно этой модели, избыточные парциальные энергия Гиббса, энтальпия и энтропия растворенных O, H или N раскладываются в ряд Тейлора около точки бесконечного разбавления

$x_2 \rightarrow 0$  (растворенное вещество) или  $x_1 \rightarrow 1$  (растворитель):

$$\Delta G_2^{\text{изб}}/RT = \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty + \epsilon_2^{(2)} x_2 + \dots,$$

$$\overline{\Delta H}_2^{\text{изб}} = \Delta H_2^{\text{изб}\infty} + \eta_2^{(2)} x_2 + \dots,$$

$$\overline{\Delta S}_2^{\text{изб}} = \Delta S_2^{\text{изб}\infty} + \sigma_2^{(2)} x_2 + \dots,$$

где  $\epsilon_2^{(2)}$  – параметр взаимодействия, показывающий как увеличение концентрации компонента 2 влияет на его коэффициент активности.  $\eta_2^{(2)}$  и  $\sigma_2^{(2)}$  – энтальпийные и энтропийные параметры взаимодействий соответственно.

Взаимосвязь величин  $\epsilon_2^{(2)}$ ,  $\eta_2^{(2)}$  и  $\sigma_2^{(2)}$  задается уравнением

$$\epsilon_2^{(2)} = \eta_2^{(2)}/RT - \sigma_2^{(2)}/R. \quad (1)$$

Ранее [3–5] нами была использована модель Вагнера для расчета парциальных термодинамических функций кислорода в сплавах  $\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_x$  и  $\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_x$  и водорода в сплавах  $\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{H}_x$ ,  $\text{Zr}_{1-y}\text{M}_y\text{H}_x$ ,  $\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{H}_x$  (где  $y = 0.01$  и  $0.02$ ;  $x = 0.01$  и  $0.02$ ).

Параметры взаимодействия  $\epsilon_2^{(2)} = \epsilon_{\text{H}}^{\text{M}}$  в разбавленных растворах  $\text{Hf}_{1-y}\text{M}_y\text{H}_x$  определяли по уравнению

$$\epsilon_{\text{H}}^{\text{M}} = \ln \gamma_{\text{H}}(\text{M}) - \ln \gamma_{\text{H}}(\text{Hf}). \quad (2)$$

**Таблица 1.** Значения  $\epsilon_H^M$  (при 1200 К),  $\overline{\Delta H}_H$ ,  $\overline{\Delta S}_H$ ,  $\eta_H^M$  и  $\sigma_H^M$  твердых растворов  $Hf_{0.99}M_{0.01}H_{0.01}$  и  $V_{0.99}M_{0.01}H_{0.01}$  в интервале 1100–1300 К

M	$\epsilon_H^M$	$-\overline{\Delta H}_H$ , кДж/г-ат	$-\overline{\Delta S}_H$ , Дж/(г-ат К)	$\eta_H^M$ , кДж/г-ат	$\sigma_H^M$ , Дж/(г-ат К)
$Hf_{0.99}M_{0.01}H_{0.01}$					
Sc	-3.6	38.1	7.5	13.2	52.1
Ti	-0.4	37.7	7.4	3.5	76
V	2.3	37.6	7.5	15.1	5.0
Fe	7.2	37.0	7.4	8.5	-61.3
Co	7.0	36.9	7.4	0.0	-69.3
Ni	5.8	37.0	7.4	3.5	-53.8
Y	3.8	38.0	7.3	2.4	41.2
Nb	2.2	37.6	7.5	19.4	1.7
Mo	9.0	36.7	7.4	-0.4	-89.9
La	-2.1	37.9	7.4	7.6	30.2
Ta	1.7	37.6	7.5	12.6	-1.7
W	13.0	36.2	7.3	-6.5	-137.7
$V_{0.99}M_{0.01}H_{0.01}$					
V	0.0	32.4	22.3	12.6	0.0
Sc	-6.0	33.0	22.3	-57.6	1.5
Ti	-2.7	32.6	22.2	-12.5	-1.4
Cr	5.7	31.9	22.3	57.6	1.0
Fe	4.8	31.9	22.2	57.0	7.2
Co	4.7	31.8	22.2	64.7	15.1
Ni	3.5	31.9	22.2	49.1	12.0
Y	-6.2	32.9	22.2	-46.9	12.0
Zr	-3.2	32.7	22.3	-26.7	3.9
Nb	-0.2	32.5	22.4	-7.1	-4.6
Mo	6.6	31.6	22.2	84.3	15.1
La	-4.4	32.8	22.2	-35.0	7.8
Hf	-2.3	32.5	22.2	-5.4	14.8
Ta	-0.6	32.5	22.3	-4.2	1.8
W	10.7	31.1	22.1	132.9	21.8

Значения  $\gamma_H(M)$  и  $\gamma_H(Hf)$  рассчитаны с использованием данных [6]. Для определения величин  $\Delta G_H^{изб}$  реакций растворения водорода в сплавах  $Hf_{1-y}M_yH_x$  ( $y = 0.01$ ) использовали уравнение

$$\Delta G_H^{изб}/RT = \ln \gamma_H = (1-y) \ln \gamma_H(Hf) + y \ln \gamma_H(M),$$

справедливое в области малых значений  $y$  и соответствующее однородному распределению водорода по междоузлиям кристаллической решетки сплава. Значения  $\Delta G_H = \Delta G_H^{изб} + RT \ln x$ ,  $\Delta H_H$  и  $\Delta S_H$  сплавов  $Hf_{1-y}M_yH_x$  были рассчитаны для  $x = 0.01$  в интервале 1100–1300 К.

Используя соотношение (1), для пяти значений температур интервала 1100–1300 К методом наименьших квадратов (МНК) были определены величины  $\eta_H^M$  и  $\sigma_H^M$ . Полученные результаты приведены в табл. 1. Аналогично были рассчитаны параметры  $\epsilon_H^M$ ,  $\overline{\Delta G}_H$ ,  $\overline{\Delta H}_H$ ,  $\overline{\Delta S}_H$ ,  $\eta_H^M$  и  $\sigma_H^M$  сплавов  $V_{1-y}M_yH_x$  для  $y = 0.01$  и  $x = 0.01$  (табл. 1). Подобные твердые растворы также экспериментально не исследовались.

Полученные данные показывают, что легирование сплава  $V_{1-x}H_x$  металлами W, Mo, Fe, Co, Ni, Cr и  $Hf_{1-x}H_x$  (кроме перечисленных металлов), V, Nb и Ta понижает их устойчивость, а следовательно, увеличивает их каталитическую активность.



**Таблица 2.** Значения  $\epsilon_N^M$  (при 1200 К),  $\overline{\Delta H_N}$ ,  $\overline{\Delta S_N}$ ,  $\eta_N^M$  и  $\sigma_N^M$  твердых растворов  $Nb_{0.99}M_{0.01}N_{0.01}$  в интервале 1100–1300 К

M	$\epsilon_N^M$	$-\overline{\Delta H_N}$ , кДж /г-ат	$-\overline{\Delta S_N}$ , Дж / (г-ат К)	$\eta_N^M$ , кДж /г-ат	$\sigma_N^M$ , Дж / (г-ат К)
Nb	0.0	177.8	32.0	0.0	0.0
Fe	17.9	175.7	31.7	212.8	28.9
Cr	13.1	175.8	31.4	204.6	61.3
Mo	21.4	175.1	31.5	272.3	49.3
Ta	-1.6	177.9	31.9	-4.2	10.1
W	30.3	174.1	31.4	373.2	58.8
Sc	-5.2	176.1	30.1	172.9	187.4
Ti	-0.2	176.0	30.5	181.5	153.1
V	4.1	175.9	30.5	188.7	123.7
Mn	13.7	175.8	31.4	205.6	57.3
Ni	27.0	175.5	32.3	228.7	-34.2
Co	22.5	175.6	32.0	220.8	-2.9
Y	-74.2	187.3	33.7	-944.9	-170.9
Zr	-48.3	184.0	33.1	-615.7	-111.4
La	-67.4	185.6	32.9	-780.7	-90.2
Hf	-33.1	181.6	32.4	-375.5	-37.9

Металлы Sc, Ti, Y, Zr, La повышают устойчивость сплавов  $V_{1-x}H_x$  и  $Hf_{1-x}H_x$ , а следовательно, понижают их каталитическую активность. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что каталитическая активность катализаторов, представляющих собой твердые растворы водорода в сплавах переходных металлов, убывает в ряду V–Nb–Hf–Ti–Zr.

Аналогично с помощью экспериментальных данных по величинам  $\Delta H_N^{изб}$  и  $\Delta S_N^{изб}$  для твердых растворов азота в Nb, Ta, Cr, Mo, W и Fe [6] были рассчитаны значения  $\epsilon_N^M$ ,  $\gamma_N(M)$ ,  $\overline{\Delta G_N}$ ,  $\overline{\Delta S_N}$ ,  $\eta_N^M$  и  $\sigma_N^M$  сплавов  $Nb_{1-y}M_yN_x$  для  $y = 0.01$  и  $x = 0.01$  в интервале 1100–1300 К (табл. 2). Для других переходных металлов (Sc, Ti, V, Y, Zr, La и Hf) отсутствующие в литературе значения  $\gamma_N(M)$  были определены с помощью корреляции. Была выявлена корреляционная зависимость  $\epsilon_N^M = \epsilon_N^M(r_M N_d)$ , основанная на том, что легирующий эффект переходного металла в сплаве  $Nb_{1-y}M_y$  зависит от атомного радиуса металла  $r_M$  и количества  $d$ -электронов на внешней электронной оболочке  $N_d$  для элементов одного периода [3]. В предположении линейной зависимости МНК были оценены значения  $\epsilon_N^M$  для Sc, Ti, V, Y, Zr, La и Hf. Затем по уравнению (2) были рассчитаны значения  $\gamma_N(M)$  для этих металлов.

На основании полученных значений  $\overline{\Delta G_N}$  для твердых растворов азота в сплавах переходных металлов можно сделать вывод о том, что добавление в твердый раствор ниобий–азот таких элементов как W, Mo, Fe, V и Mn понижает его устойчивость, а добавление Y, Sc, Zr, La, Hf и Ta увеличивает устойчивость данного твердого раствора.

Из табл. 2 видно, что энтальпия растворения азота в твердых растворах переходных металлов велика. Это справедливо и для твердых растворов кислорода. Так, например, для  $Nb_{0.99}Ti_{0.01}O_{0.01}$  энтальпия растворения кислорода составляет 387.6 кДж/г-ат [4]. Это указывает на очень сильное химическое взаимодействие между атомами металлов и неметаллами (кислородом и азотом), причем влияние кислорода на устойчивость сплавов значительно сильнее, чем влияние азота и водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева И.А., Оценко А.П. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 1042.
2. Wagner C. Thermodynamics of alloys. N.Y.: Mass. Addison-Wesley, 1962.
3. Балабаева Р.Ф., Васильева И.А., Оценко А.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 248.
4. Балабаева Р.Ф., Васильева И.А., Сухушина И.С. // Там же. 1992. Т. 66. № 3. С. 803.
5. Балабаева Р.Ф., Васильева И.А., Щербакова А.Н., Алексеев И.В. // Там же. 1994. Т. 68. № 9. С.1550.
6. Fromm E., Horz G. // Intern. Metals Rev. 1980. № 5/6. P. 276.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК (542.12.011.3+532.74):669.01

### ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖИДКОМ АЛЮМИНИИ

© 1999 г. И. А. Новохатский

Одесский государственный политехнический университет

Поступила в редакцию 12.08.98 г.

В интервале 660–1030°C рассмотрены совместно опытные данные по температурным зависимостям изобарной молярной теплоемкости и плотности жидкого алюминия. Обсуждены особенности проявлений на них полиморфных превращений в исследованном расплаве при равновесных температурах 710, 810 и 910°C. Найденные по политермам  $C_p$  тепловые эффекты полиморфных превращений (в режиме нагревания) соответственно равны (Дж/моль): –31, –42 и 0. Установлено, что в указанные эффекты входят два вклада: эндотермический (связанный со структурной перестройкой жидкости) и экзотермический (обусловленный сопутствующим повышением степени упорядоченности жидкого металла).

Исследование тонкой структуры жидких металлов в рамках квазиполикристаллической модели [1, 2] показывает, что атомная доля упорядоченных (по типу кристаллических фаз) кластеров в них составляет значительную величину (до 70 ат. %) не только при температуре плавления, но и при сравнительно больших перегревах [3]. Размеры таких микрообластей с упорядоченной структурой в расплавленных металлах составляют десятки координационных сфер [4]. Это позволяет считать оправданным перенесение некоторых свойств кристаллического существования вещества на кластеры жидкости, несмотря на их динамизм (продолжительность жизни  $10^{-9}$ – $10^{-7}$  с) [5].

Механизм протекания полиморфных превращений на примере жидкого железа и других металлов рассмотрен в [6, 7]. Позже показано [8], что на основе полиморфных превращений в металлических расплавах возможно осуществление их эффективной термообработки с целью улучшения свойств готового металла. Однако до последнего времени остается практически неизученным вопрос о тепловых эффектах в рассматриваемых процессах. С целью некоторого восполнения указанного пробела предпринята настоящая работа.

На рисунке а приведены данные работы [9] по температурной зависимости изобарной молярной теплоемкости ( $C_p$ ) жидкого алюминия в интервале 660–1030°C, полученные с помощью квазиадиабатического высокотемпературного калориметра (с погрешностью  $\pm 3\%$ ). В опытах использовали образцы массой ~46 г из алюминия чистотой 99.99 мас. %. Политермы получены в режиме нагревания со скоростью 5 К/мин. На рисунке б представлена температурная зависимость плотности расплава алюминия марки А999 приблизительно для того же интервала температур [10].

Плотность измерялась методом лежащей капли в режиме изотермических выдержек (до 40 мин) при каждой рабочей температуре, задаваемой с шагом в 10 К. Последнее обстоятельство позволяло обеспечивать достижение равновесной структуры исследуемого расплава при соответствующей температуре. Вместе с тем такой методический прием позволяет надежно выявлять особенности проявлений и температур полиморфных превращений ( $t_{\text{пол}}$ ) в жидкости. Из рисунка б следует, что в рассматриваемом температурном интервале в Al(ж) наблюдается (с доверительной вероятностью 0.999 [10]) три полиморфных превращения при 710, 810 и 910°C.

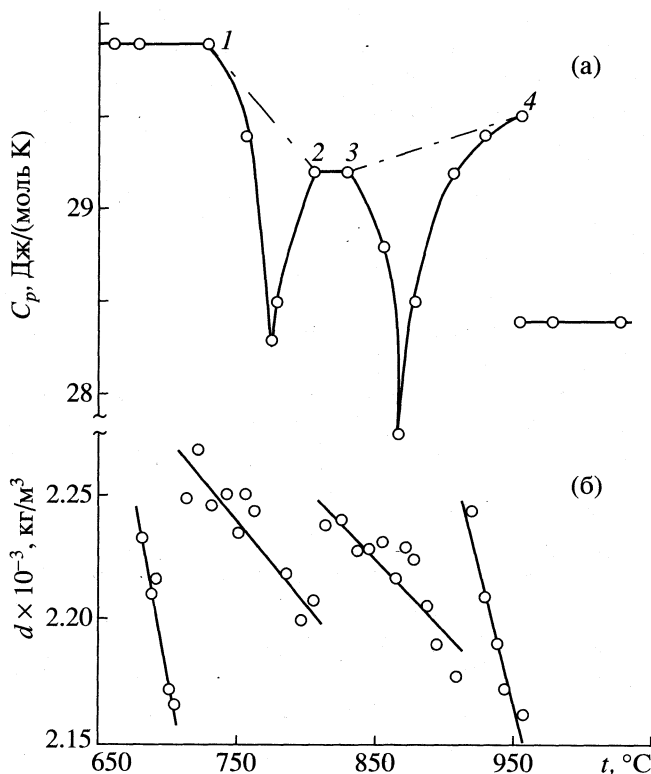
Сопоставляя зависимости рисунка, а и б, можно видеть, что на температурной зависимости  $C_p$  первые два пика (при 770 и 865°C соответственно), отвечающие первым двум полиморфным превращениям в Al(ж), довольно сильно размыты по температуре (соответственно на 65 и 115 К). Последнее же превращение, наблюдаемое при более высокой температуре (950°C), проявляется скачкообразно (см. рисунок, а). Как показано в [7], такое проявление структурных превращений на политермах свойств типично для полиморфизма в жидких металлах в равновесных (или близких к ним) условиях. Кроме того, начальные температуры превращений на рисунке а существенно (на 20–40 К) превышают таковые, выявляемые на рисунке б (равновесные). Все отмеченные факты являются следствием того, что политерма рисунка а получена в динамическом режиме (в режиме непрерывного подъема температуры). Вследствие сравнительно низких скоростей структурной релаксации в металлических жидкостях в указанных условиях исследований полиморфные пре-

вращения оказываются, как правило, размытыми и смещенными по температуре.

Анализ зависимости рисунка а приводит к заключению, что два первых полиморфных превращения в жидком алюминии сопровождаются заметными тепловыми эффектами, третье же превращение – атермично. Ограничивая площади пиков этого рисунка отрезками 1–2 (первое полиморфное превращение) и 3–4 (второе полиморфное превращение), можно выполнить их графическое интегрирование и определить соответствующие им тепловые эквиваленты. Отрезки 1–2 и 3–4 передают при принятом методическом подходе гипотетический ход температурных зависимостей рассматриваемых полиморфных превращений при допущении их атермичности для наблюдаемой на опыте степени размытости пиков (см. рисунок, а). Найденные таким образом тепловые эффекты ( $\Delta H_{\text{пол}}$ ) по абсолютным значениям оказались равными (для режима нагревания): ( $\Delta H_{\text{пол}})_1 = -31$  Дж/моль – для первого полиморфного превращения и ( $\Delta H_{\text{пол}})_2 = -42$  Дж/моль – для второго. Как уже упомянуто выше, для третьего полиморфного превращения имеем ( $\Delta H_{\text{пол}})_3 = 0$ .

Прежде всего обращает на себя внимание необычно низкая для полиморфных превращений первого рода величина тепловых эффектов. Вторая особенность этих результатов – экзотермичность тепловых эффектов при наблюдении рассматриваемых процессов в режиме нагревания. Для всех известных случаев полиморфных превращений в кристаллических фазах тепловые эффекты в таких условиях измерений всегда оказываются положительными (эндотермическими). С другой стороны, полученные результаты представляются вполне достоверными. Это отчасти подтверждается данными работы [11], в которой попытка определения теплот структурных превращений в Al(ж) с помощью недостаточно чувствительного дериватографа ( $\pm 200$ – $300$  Дж) не дала положительных результатов.

Для объяснения отмеченных особенностей величин  $\Delta H_{\text{пол}}$  необходимо рассмотреть своеобразие механизма полиморфных превращений в жидких металлах. Оно связано, как можно видеть из зависимостей рисунка б, с тем, что после каждой структурной перестройки плотность расплава скачкообразно возрастает. Это является следствием того, что при полиморфном превращении наряду с изменением структуры жидкого металла в нем также происходит и скачкообразное изменение относительных долей его структурных составляющих. Так, в режиме нагревания после каждого полиморфного превращения в расплаве возрастает относительная доля кластеров, парциальная плотность которых значительно превышает таковую для второй структурной составляющей жидкости – разупорядоченной зоны.



Температурные зависимости изобарной молярной теплоемкости (а) и плотности (б) для жидкого алюминия по данным работ [9] и [10] соответственно.

В соответствии с одним из положений модели [2], для однокомпонентной двухструктурной жидкости ее плотность ( $d$ ) складывается из двух аддитивных вкладов – от кластеров и разупорядоченной зоны. Тогда имеем

$$d = \psi_{\text{кл}} d_{\text{кл}} + \psi_{\text{раз}} d_{\text{раз}}, \quad (1)$$

где  $\psi_{\text{кл}}$  и  $\psi_{\text{раз}}$  – атомные доли кластеров и разупорядоченной зоны соответственно, а  $d_{\text{кл}}$  и  $d_{\text{раз}}$  – их парциальные плотности. Поскольку для однокомпонентной жидкости всегда выполняется соотношение  $\psi_{\text{кл}} + \psi_{\text{раз}} = 1$ , то окончательно уравнение (1) примет вид

$$d = \psi_{\text{кл}} d_{\text{кл}} + (1 - \psi_{\text{кл}}) d_{\text{раз}}. \quad (2)$$

В [12] показано, что для жидких металлов во всей области их структурной микронеоднородности выполняется неравенство:  $d_{\text{кл}} > d_{\text{раз}}$ .

Рассмотренное своеобразие структурных перестроек в жидком алюминии позволяет представить величины их тепловых эффектов следующим выражением:

$$\Delta H_{\text{пол}} = \Delta H_{\text{стр}} + \Delta \psi_{\text{кл}} \Delta H_{\text{кл}}, \quad (3)$$

в котором  $\Delta H_{\text{стр}}$  – тепловой эффект собственно структурной перестройки расплава,  $\Delta \psi_{\text{кл}}$  – сопутствующее изменение относительной доли класте-

ров в нем, а  $\Delta H_{\text{кл}}$  – тепловой эффект образования 1 моля кластеров из атомов разупорядоченной зоны. Учитывая, что  $\Delta H_{\text{кл}} = -\Delta H_{\text{раз}}$ , где  $\Delta H_{\text{раз}}$  – теплота разупорядочения кластеров (определяемая экспериментально или расчетным путем), равенство (3) можно представить в виде

$$\Delta H_{\text{пол}} = \Delta H_{\text{стр}} - \Delta \psi_{\text{кл}} \Delta H_{\text{раз}}. \quad (4)$$

Значения  $\Delta H_{\text{раз}}$  всегда положительны, также всегда положительны и величины  $\Delta H_{\text{стр}}$  и  $\Delta \psi_{\text{кл}}$  для случая наблюдения полиморфных превращений в режиме роста температуры.

Анализ выражения (4) позволяет заключить, что в зависимости от природы исследуемого жидкого металла и температуры тепловой эффект полиморфного превращения в нем может иметь любой знак. В некоторых случаях, когда имеет место равенство  $\Delta H_{\text{стр}} = \Delta \psi_{\text{кл}} \Delta H_{\text{раз}}$ , возможен результат  $\Delta H_{\text{пол}} = 0$ . Для Al(ж), как показано выше, обнаружено только два варианта:  $\Delta H_{\text{пол}} < 0$  и  $\Delta H_{\text{пол}} = 0$ . Третий вариант ( $\Delta H_{\text{пол}} > 0$ ) зафиксирован для жидкого железа при 1650°C [13].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архаров В.И., Новохатский И.А. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. № 5. С. 1069.
2. Архаров В.И., Новохатский И.А. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1974. С. 52.
3. Ладьянов В.И., Новохатский И.А., Кузьминых Е.В. // Изв. РАН. Металлы. 1997. № 1. С. 17.
4. Новохатский И.А., Ладьянов В.И., Архаров В.И. и др. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 4. С. 814.
5. Ладьянов В.И., Новохатский И.А., Логунов С.В. // Изв. РАН. Металлы. 1995. № 2. С. 13.
6. Новохатский И.А., Архаров В.И., Кисунько В.З. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 2. С. 334.
7. Новохатский И.А., Архаров В.И., Ладьянов В.И. // Там же. 1982. Т. 267. № 2. С. 367.
8. Новохатский И.А., Архаров В.И., Ладьянов В.И. и др. // Там же. 1978. Т. 243. № 1. С. 100.
9. Schmidt U., Vollmer O., Kohlhaas R. // Z. Naturforsch. 1970. В. 25а. № 8, 9. S. 1258.
10. Кисунько В.З., Погорелов А.И., Новохатский И.А. и др. // Тез. науч. сообщ. VI Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. Ч. 2. С. 320.
11. Арсентьев П.П., Рыжонков Д.И., Полякова К.И. и др. // Литейное производство. 1987. № 3. С. 9.
12. Ладьянов В.И., Новохатский И.А., Усатюк И.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 1. С. 46.
13. Вертман А.А., Самарин А.М. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 134. № 2. С. 326.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ**

УДК 621.382.8.002:539.23

**ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОЙСТВ СЛОЕВ  
БОРОФОСФОРНОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С УСЛОВИЯМИ  
ИХ РОСТА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

© 1999 г. В. Ю. Васильев

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики полупроводников, Новосибирск  
Поступила в редакцию 09.06.98 г.

Проведен анализ совокупности экспериментальных данных о свойствах слоев борофосфорносиликатного стекла (БФСС), синтезированных из тетраэтоксисилана, эфиров борной и фосфорной кислот и смеси озон–кислород. Установлено, что рост слоев на ступеньках рельефа подложки, поверхностная шероховатость покрытий и концентрация углерода в стекле коррелируют с изменением концентрации исходных легирующих эфиров при синтезе слоев. Предложен механизм роста слоев БФСС, включающий маршруты гетерогенного роста слоя диоксида кремния, гомогенно-гетерогенного роста слоев легируемых оксидов, а также маршрут формирования кластеров легирующих примесей в газовой фазе. Показано, что модель пористой структуры слоев БФСС со встроенными кластерами легирующих примесей удовлетворительно объясняет совокупность наблюдаемых свойств слоев стекла.

Анализ методов получения, свойств и применения слоев борофосфорносиликатного стекла (БФСС) в микроэлектронике был выполнен в наших обзорных работах [1–3]. В [4–18] нами исследованы кинетические закономерности осаждения БФСС, рост слоев на рельефе подложки, поведение легирующих примесей в ходе термообработок слоев, закономерности образования дефектов, а также оценены электрофизические свойства стекол. Цель настоящей работы – установление взаи-

мосвязи структуры и свойств слоев стекла с условиями его синтеза.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Методики синтеза слоев БФСС из тетраэтоксисилана (ТЭОС) и озон-кислородной смеси в условиях атмосферного и пониженного давлений, а также методики измерения концентрации легирующих примесей рассмотрены в работе [3]. Концентрации легирующих примесей в осажденных

**Таблица 1.** Методы и измеряемые параметры слоев стекол

Параметр	Метод	<i>N</i>	Прибор	Изготовитель
<i>d, n</i>	эллипсометрия	49	Prometrix UV 1050	Tencor Instruments, США
<i>c</i>	ИК-спектроскопия	9	QS 500 Fourier Transform IR Spectrometer	BIO-RAD, США
	рентгеновская флуоресценция	5	X-ray PW 2800 Analyzer	Philips, Германия
<i>h</i>	вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС)	2	PHI-6600 Quadrupole Mass Spectrometer	PHI Electronics, США
$\rho$	лазерное сканирование	$\infty$	TPC 8520 Model	Inspex, США
			Surfscan 7700	Tencor Instruments, США
$\beta$	оптическая микроскопия	5	Axiotron	Zeiss, Германия
			D 5000 Scanning Probe Microscope	Digital Instruments, США
$\alpha_0$	растровая электронная микроскопия (РЭМ)	2	XL 30 FEG	Philips, Германия
			D 5000 Scanning Probe Microscope	Digital Instruments, США
<i>RSM</i>	туннельная микроскопия	3	D 5000 Scanning Probe Microscope	Digital Instruments, США
$q_\Sigma$	поверхностное индуцированное напряжение	9	SPV CMS 4000	Semiconductor Diagnostics, США

Обозначения: *N* – количество точек на подложке (*N* =  $\infty$  – вся подложка), *d* – толщина; *n* – показатель преломления; *c* – концентрация, мас. % элемента; *h* – профиль распределения легирующих примесей;  $\rho$  – плотность дефектности слоев БФСС, шт/см<sup>2</sup>;  $\beta$  – морфология дефектов на поверхности слоев БФСС;  $\alpha_0$  – характеристика конформности заполнения ступенек рельефа; *RSM* – шероховатость поверхности, Å;  $q_\Sigma$  – суммарный индуцированный заряд в слое БФСС, см<sup>-2</sup>.

Таблица 2. Характеристики слоев стекол

Исходные вещества	Условия осаждения	Тип слоя	[B] × [P]	W, Å/мин	RSM, Å			
ТЭОС, O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> , ТЭБ, ТМФ	РАД, 400°C, 760 Торр	БСС	[5] × [0]	1025	6.5			
		ФСС	[0] × [5]	840	12.0			
		БФСС	[4] × [4]	1400	14.3			
		БФСС	[3] × [5]	1300	23.8			
		БФСС	[5] × [3]	1200	18.0			
		БФСС	[3] × [7]	1450	32.2			
ТЭОС, O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> , ТЭБ, ТМФ	РПД, 440°C, 200 Торр	SiO <sub>2</sub>	[0] × [0]	см. рис. 2	см. рис. 2			
		БСС	[6] × [0]	2000	4.5			
		ФСС	[0] × [6]	2450	7.3			
		БФСС	[3] × [5]	3700	7.2			
		БФСС	[3] × [6]	3800	12.2			
		БФСС	[4] × [5]	4000	5.5			
		БФСС	[5] × [3]	3400	7.0			
		БФСС	[5] × [4]	4200	6.9			
		БФСС	[5] × [5]	5130	8.9			
		БФСС	[6] × [3]	4100	13.5			
		БФСС	[6] × [6]	4370	13.5			
		SiH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , PH <sub>3</sub> SiH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , ТПБ, ТМФ	РАД, 430°C, 760 Торр	БФСС	[4] × [4]		123.9	
				РПД, 430°C, 1 Торр	SiO <sub>2</sub>	[0] × [0]	80–120	25.1
					БСС	[6] × [0]		11.0
ФСС	[0] × [4]					23.4		
БФСС	[2] × [3.5]				19.8			
БФСС	[2.8] × [2.2]			25.0				
БФСС	[3.7] × [4.3]			28.3				
БФСС	[3.3] × [6]			18.6				
БФСС	[3.3] × [7]		18.4					

Примечание. Толщина слоев составляла 5000–6000 Å; ТЭБ и ТПБ – триэтил- и трипропилборат, ТМФ и ТЭФ – триметил- и триэтилфосфат соответственно, а РАД и РПД – реакторы атмосферного и пониженного давления соответственно.

слоях ниже обозначаются как [B] × [P] в мас. % элементов. Сведения об измеряемых параметрах слоев стекол, методах и применяемых приборах суммированы в табл. 1. Свойства БФСС на ступеньках рельефа микросхем исследовались методом РЭМ путем контроля поперечного сечения слоя стекла на тестовых структурах, состоящих из набора сформированных методами фотолитографии и травления полосок поликристаллического кремния толщиной 0.5 мкм и шириной от 0.3 мкм

до нескольких микрон с таким же зазором между полосками.

Для измерения суммарной величины заряда в оксидных слоях применена новая методика измерения поверхностного индуцированного напряжения, используемая для изучения и контроля тонких слоев термического оксида кремния [19, 20]. Данная методика позволяет проводить исследование слоя диэлектрика на всей поверхности подложки без изготовления дополнительных металлических электродов неразрушающим методом.

Термообработки слоев стекол осуществлялись в диффузионных печах при 850–900°C в атмосфере азота или кислорода в течение 10–30 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 изображены схемы типичных профилей ступенек рельефа интегральной микросхемы с осажденными оксидными слоями. В табл. 2 приведены данные шероховатости поверхности осажденных оксидных слоев, полученных из различных реагентов. На рис. 2 показана корреляция изменений скорости осаждения и шероховатости

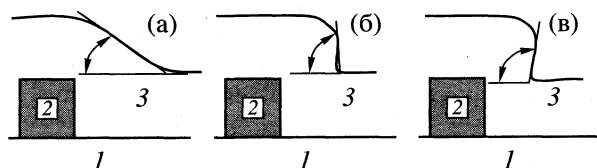


Рис. 1. Характерные формы профилей осажденного слоя на упрощенной ступеньке рельефа микросхемы прямоугольного сечения: а – сглаженный ( $\alpha_0 \leq 90^\circ$ ), б – конформный ( $\alpha_0 \approx 90^\circ$ ), в – неконформный ( $\alpha_0 > 90^\circ$ ), 1 – подложка, 2 – ступенька рельефа, 3 – осажденный слой оксида.

поверхности слоев диоксида кремния, фосфоросиликатного (ФСС) и боросиликатного (БСС) стекла и БФСС при синтезе с участием ТЭОС, эфиров борной и фосфорной кислот и смеси озон-кислород при пониженном давлении. На рис. 3 приведен предполагаемый механизм процесса синтеза оксидных слоев с участием ТЭОС, легирующих эфиров и озон-кислородной смеси, а также схемы предполагаемых структур слоев.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ростовые характеристики слоев

В силу особенностей роста слоев диоксида кремния на ступеньках рельефа [21] метод синтеза слоев из ТЭОС и озон-кислородной смеси позволяет исключить или существенно снизить возникновение пустот в осажденном слое. Сглаженный профиль осажденного слоя с углом наклона к поверхности подложки  $\alpha_0 \ll 90^\circ$  (рис. 1а), характеризуемый в литературе термином “flow-like”, соответствует эффективному заполнению слоем диоксида кремния очень узких зазоров между элементами микросхем. Было обнаружено, что значение  $\alpha_0$  снижается при увеличении концентрации озона в газовой смеси [21]. Однако эффект поверхностной чувствительности реакции, обозначаемый в литературе термином “surface sensitivity”, т.е. существенно различной скорости роста слоев на различных нижележащих материалах, создает массу проблем при практическом использовании данной реакции ввиду низкого качества покрытий диоксида кремния, прежде всего их аномально высоких значений шероховатости и скорости растворения [22].

Рост слоев ФСС и БФСС в ранее исследованных процессах синтеза характеризовался, как правило, как неконформный с углом  $\alpha_0 > 90^\circ$  [2] (рис. 1б). При синтезе БФСС из ТЭОС и озон-кислородной смеси рост слоев близок к конформному [23, 24] с  $\alpha_0 \approx 90^\circ$  (см. рис. 1б), причем увеличение концентрации озона в газовой смеси улучшает конформность роста слоев. При этом однако проблема пустот между ступеньками рельефа имела место, особенно в случае зазоров между элементами  $\approx 0.4$  мкм и значений соотношения толщины элемента к ширине заполняемой полости  $\geq 2$ . Причина этого заключается в том, что добавление легирующих эфиров в газовую смесь приводит к изменению формы профилей слоя диоксида кремния от сглаженного к конформному для БСС, и хуже конформного для слоев ФСС [25, 26]. В работе [6] установлено, что увеличение концентрации фосфора в БФСС вызывает изменение профиля от конформного к неконформному. Таким образом, обе легирующие примеси вызывают изменение характеристик роста слоя на

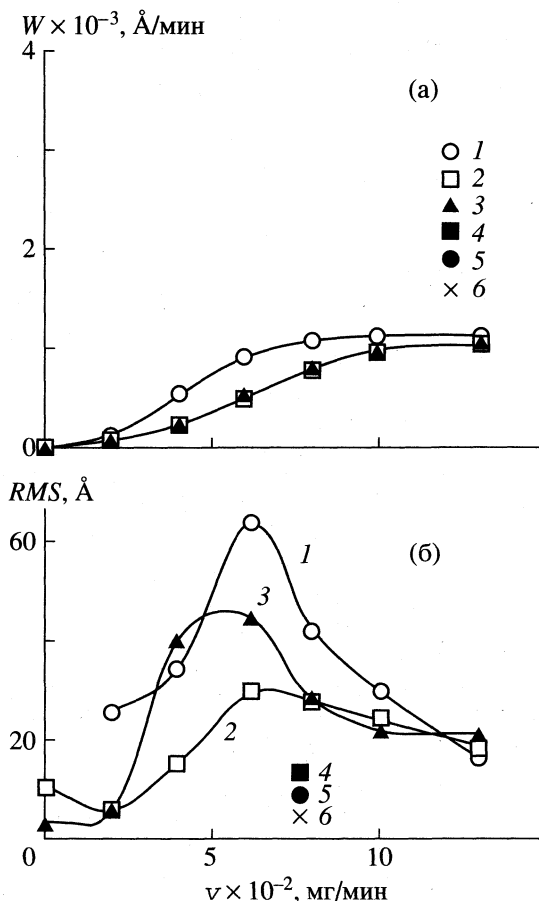


Рис. 2. Изменение скорости осаждения (а) и шероховатости поверхности (RMS) (б) при изменении расхода ТЭОС ( $v$ ) для слоев диоксида кремния на монокристаллическом кремнии (1), диоксида кремния на термическом оксиде (2), диоксида кремния на нитриде кремния (3), а также ФСС (4), БСС (5), БФСС (6) на монокристаллическом кремнии. Температура осаждения  $440^\circ\text{C}$ , давление 200 Торр.

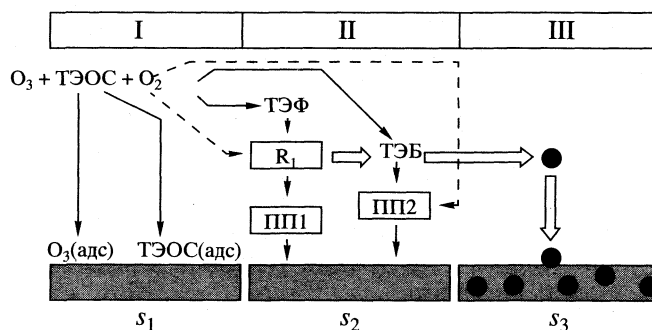


Рис. 3. Схема предполагаемого механизма процесса и структур слоев диоксида кремния и легируемых оксидов при синтезе с участием ТЭОС, эфиров борной и фосфорной кислот и озон-кислородной смеси по маршрутам I–III;  $s_1$  – слой пористого диоксида кремния,  $s_2$  – слой относительно пористого стекла,  $s_3$  – слой относительно пористого стекла с кластерами.

ступеньках рельефа подложки, но более сильные в случае эфиров фосфорной кислоты.

Шероховатость поверхности (RSM) осажденных слоев при синтезе из ТЭОС существенно меньше, чем при синтезе слоев из моносилана, и независимо от метода осаждения слои БСС имели в  $\sim 2$  раза меньшие значения шероховатости, чем слои ФСС и БФСС близкой толщины (табл. 2) [8]. Эффект чувствительности поверхностной реакции при осаждении диоксида кремния из ТЭОС и смеси озон–кислород (рис. 2а, кривые 1–3) ярко выражен в конкретном эксперименте при расходе ТЭОС  $\sim 600$  мг/мин и однозначно коррелирует с изменениями шероховатости слоев (рис. 2б, кривые 1–3). Оба легирующих эфира приводят к снижению шероховатости поверхности легированного оксида (рис. 2б, точки 4–6), что указывает на подавление этого эффекта и изменение механизма реакции синтеза диоксида кремния. Однако авторы работы [26], тем не менее, наблюдали явление поверхностной чувствительности для слоев БСС, синтезируемых из ТЭОС, триметилового эфира борной кислоты и смеси озон–кислород при атмосферном давлении. Для слоев ФСС и БФСС этого явления не обнаружено.

Слои оксидов, полученные из ТЭОС эфиров борной и фосфорной кислот и смеси озон–кислород, характеризуются сравнительно высокими скоростями растворения в разбавленных растворах на основе фтористоводородной кислоты [4, 22, 26], что объясняется их достаточно высокой пористостью. К сожалению, фактических данных об измерениях пористости оксидных слоев для рассматриваемого метода синтеза в литературе нет.

При синтезе слоев с участием кремнийорганических соединений важен вопрос о концентрации углерода в осажденном слое. Повышенные значения концентрации углерода в слоях БФСС, полученных из ТЭОС и озона с кислородом в РПД, зафиксированы в приповерхностных областях толщиной  $\sim 0.1$  мкм. Усредненная концентрация углерода составляла для слоев БФСС  $[4.5] \times [4]$  и  $[3] \times [7]$  после осаждения и термических отжигов в течение 30 мин при  $900^\circ\text{C}$  в азоте и кислороде соответственно ( $\times 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>): 31.9 и 10.5, 9.2 и 3.6, 7.2 и 1.7. Таким образом, повышение концентрации фосфора в осажденных слоях, которое способствует ускорению реакции синтеза, приводит к уменьшению концентрации углерода в осажденных слоях в  $\sim 3$  раза.

#### *Нестабильность легирующих примесей в слоях БФСС*

Низкотемпературные слои оксидов кремния имеют свойство поглощать пары воды из окружающей атмосферы, что обычно регистрируется с помощью метода ИК-спектроскопии как изме-

нения в спектрах в области  $\sim 3200$ – $3500$  см<sup>-1</sup>. Анализ слоев БФСС рассматриваемого в настоящей работе типа показал, что они значительно более интенсивно абсорбировали влагу, чем слои БФСС других типов [11, 26]. Абсорбция влаги возрастала при увеличении концентрации легирующих примесей в стекле и при увеличении концентрации бора в БФСС [27]. Наиболее сильные изменения в ИК-спектрах отмечены при обработке слоев БФСС в условиях автоклава и 100%-ной влажности [11].

Послойный анализ легирующих примесей в слоях БФСС методом ВИМС позволил выявить две особенности. Во-первых, обе легирующие примеси в стекле имели в 3–5 раз больший разброс от среднего значения [6, 11], чем в слоях БФСС других типов. Во-вторых, было обнаружено сильное уменьшение концентрации обеих легирующих примесей в приповерхностном слое стекла толщиной 0.1–0.2 мкм после термообработки, особенно после обработок в автоклаве [11]. Это противоречит ранее полученным данным [28] для слоев БФСС, синтезированных из гидридов кремния, фосфора и бора, а также нашим данным для слоев БФСС, синтезированных с участием эфиров кремния, бора и фосфора при плазменной активации газовой фазы [11].

При “горячей” вакуумной откачке слоев БФСС ( $440^\circ\text{C}$ , 2 Торр, 2–3 мин в потоке гелия), сохраняемых после осаждения в течение 1 месяца при  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  и относительной влажности 40%, обнаружено чрезвычайно сильное изменение величины суммарного заряда в БФСС рассматриваемого типа. Это изменение было пропорционально суммарной концентрации легирующих примесей в стекле [18]. Подобных эффектов не было зафиксировано ни для термически отожженных слоев рассматриваемого типа БФСС, ни для слоев БФСС других типов. Изменение величины заряда было объяснено как результат быстрого удаления из пор в слое БФСС проводящей жидкости, образующейся в результате растворения легирующих примесей в абсорбированной стеклом воде.

Нами было установлено [10, 11], что для слоев БФСС рассматриваемого типа тенденция к образованию дефектов проявлялась значительно сильнее: как скорость появления дефектов, так и их плотность на поверхности осажденных слоев существенно превышали таковые для других типов БФСС. В серии работ [10, 12–16] было показано, что дефекты на начальной стадии их обнаружения являются округлыми образованиями размером в десятые доли микрона и представляют собой мельчайшие капельки воды. С использованием методов лазерного сканирования поверхности процессы появления и роста (укрупнения) этих дефектов были исследованы количественно, а применяемые микроскопические методы исследу-



дования позволили детально охарактеризовать процессы роста и трансформации дефектов в зависимости от времени и различных обработок слоев стекол. На основании проведенных исследований был предложен механизм образования дефектов в осажденных слоях БФСС [16], включающий стадии: поглощения влаги слоем стекла, растворения легирующих примесей и формирования раствора в порах стекла, диффузии легирующих примесей к поверхности, образования жидких поверхностных дефектов, слияния соседних дефектов и их превращение в твердые поверхностные дефекты различной формы в зависимости от концентрации и соотношения легирующих примесей в стекле.

При термообработках стекла анализируемого типа БФСС наблюдались две особенности оплавления. Во-первых, обнаружена слабая зависимость степени оплавления (обычно характеризующаяся величиной угла поверхности стекла к поверхности подложки, который должен составлять  $10^{\circ}$ – $30^{\circ}$  после термообработки) от концентрации фосфора в осажденном слое [6, 11, 29]. Во-вторых, степень оплавления БФСС данного типа существенно возрастала при использовании поверх него дополнительного "in situ" осажденного слоя оксида толщиной  $\approx 300 \text{ \AA}$  [9] в отличие от слоев БФСС других типов [30, 31], где наблюдали полное подавление оплавления стекла при толщинах оксидов  $> 200$ – $300 \text{ \AA}$ . С учетом совокупности данных о неустойчивости легирующих примесей в стекле рассматриваемого типа в работе [9] было предположено, что некоторая часть легирующих примесей может находиться в слое в виде кластеров, не связанных с матрицей стекла. При термообработках слоев легирующие примеси либо быстро диффундируют из стекла, либо встраиваются в матрицу при наличии толстого экранирующего диффузию слоя оксида кремния поверх БФСС.

Заметим, что возможность существования кластеров оксида фосфора обсуждалась ранее [27] для слоев БФСС с очень высокой концентрацией фосфора ( $> 9\%$ ), полученных окислением гидридов кислородом.

#### *Схемы процесса осаждения и структуры слоев оксидов*

Обобщение полученных данных о свойствах слоев БФСС показывает, что изменение концентраций легирующих эфиров вызывает изменение как кинетики осаждения слоев, так и характеристик их роста. Фосфорсодержащие эфиры в значительной степени ускоряют процессы окисления ТЭОС и эфиров борной кислоты, происходящие в газовой фазе. Следствием этого является ухудшение профилей осажденных слоев на ступеньках рельефа. В то же время эфиры борной кислоты в целом оказывают относительно слабое воздей-

ствие на процесс осаждения, проявляя слабую тенденцию ингибирования газофазных процессов.

На основании совокупности данных о свойствах БФСС рассматриваемого типа может быть представлена схема предполагаемого механизма процесса осаждения слоев из ТЭОС, эфиров борной и фосфорной кислот и озон-кислородной смеси (рис. 3). Наряду с гетерогенным маршрутом формирования диоксида кремния и гомогенно-гетерогенным ростом слоев легированных оксидов в процессе осаждения важную роль играет третий маршрут – образования кластеров легирующих примесей в газовой фазе. Пористая структура слоев БФСС, по-видимому, близка к таковой для слоев диоксида кремния. Структура слоев ФСС и БФСС представляется в виде относительно пористой матрицы стекла с включенными в нее кластерами легирующих примесей. Концентрация кластеров в осажденном слое, очевидно, определяется абсолютной концентрацией фосфорсодержащих веществ и соотношением концентраций легирующих эфиров в газовой фазе.

Предполагаемые структуры объясняют особенности свойств слоев данного типа БФСС, а именно относительно слабо связанное состояние легирующих примесей в стекле, повышенную способность стекла к абсорбции атмосферной влаги, формирование жидких поверхностных дефектов, существенное улучшение оплавления при использовании толстого защитного слоя оксида, а также изменение электрофизических характеристик слоев стекла при его откачке и т.д.

Слои БФСС после термической обработки представляют собой плотные матрицы стекол без включения кластеров. Такая структура объясняет сравнительно низкую дефектность упомянутых слоев. В настоящий момент времени нет оснований для заключений о возможном составе кластеров при осаждении БФСС. Однако на основании цепного характера окисления фосфорсодержащих соединений и относительно слабого влияния эфиров борной кислоты на кинетику роста слоев можно сделать вывод о преобладающем присутствии оксидов фосфора в кластерах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Духанова Т.Г., Васильев В.Ю., Веретенин Ю.И. // Обзоры по электронной технике. Сер. 3. Вып. 4. М.: ЦНИИ Электроника, 1988. С. 1–72.
2. Vassiliev V.Y. Modern BPSG Film Technology // Visual Booklet of Short Courses at 4<sup>th</sup> Int. Dielectric for ULSI Multilevel Interconnection Conf. Santa Clara (USA), 1998. P. 111–192.
3. Васильев В.Ю. // Журн. физ. химии. 1999. В печати.
4. Zheng J.Z., Huang S.K., Lu W. et al. // Proc. 5<sup>th</sup> SEMICON Techn. Symp. IC Technol. 1997. P. 269.
5. Vassiliev V.Y., Zheng J.Z. // Proc. 7<sup>th</sup> Int. Symp. IC Technol. Singapore, 1997. P. 522.

6. *Vassiliev V.Y., Zheng J.Z., Liao M., Lin Y.S.* // Proc. 4<sup>th</sup> Int. Dielectric for ULSI Multilevel Interconnection Conf. Santa Clara (USA), 1998. P. 90.
7. *Sudijono J.L., Vassiliev V.Y., Zheng J.Z.* // Proc. 7<sup>th</sup> Int. Symp. IC Technol. Singapore, 1997. P. 597.
8. *Tang S.K., Vassiliev V.Y., Mridha S., Chan L.* // Abst. 25<sup>th</sup> Int. Conf. Metallurgical Coatings and Thin Films. San Diego (USA), 1998. P. 100.
9. *Lu W., Vassiliev V.Y., Zheng J.Z.* // Proc. 15<sup>th</sup> Inter. VLSI Multilevel Interconnection Conf. Santa Clara (USA), 1998. P. 500.
10. *Vassiliev V.Y., Lu W., Zheng J.Z. et al.* // Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Dielectric for ULSI Multilevel Interconnection Conf. Santa Clara (USA), 1997. P. 171.
11. *Lu W., Vassiliev V.Y., Zheng J.Z., Chan L.* // Ibid. P. 219.
12. *Vassiliev V.Y., Lu W., Zheng J.Z., Lin Y.S.* // Proc. 14<sup>th</sup> Int. VLSI Multilevel Interconnection Conf. Santa Clara (USA), 1997. P. 538.
13. *Vassiliev V.Y., Zheng J.Z.* // The Electrochem. Soc. Proc. Volume PV 97-25. 1997. P. 1199.
14. *Tang S.K., Mridha S., Vassiliev V.Y. et al.* // Proc. 7<sup>th</sup> Int. Symp. IC Technol. Singapore, 1997. P. 601.
15. *Tang S.K., Vassiliev V.Y., Mridha S., Chan L.* // Abst. 44<sup>th</sup> Int. Symp. Amer. Vac. Soc. San Jose (USA), 1997. P. 189.
16. *Tang S.K., Vassiliev V.Y., Mridha S., Chan L.* // Proc. 4<sup>th</sup> Int. Dielectric for ULSI Multilevel Interconnection Conf. Santa Clara (USA), 1998. P. 287.
17. *Loiko K.V., Vassiliev V.Y., Chua C.T., Lim D.H.Y.* // Proc. Int. Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Minnesota (USA), 1997. P. 150.
18. *Vassiliev V.Y., Tang S.K., Zheng J.Z., Liao M.* // Proc. 4<sup>th</sup> Int. Dielectric for ULSI Multilevel Interconnection Conf. Santa Clara (USA), 1998. P. 253.
19. *Kamieniencki E.* // J. Vac. Sci. Tech. 1982. V. 20. № 3. P. 811.
20. *Lipkin L.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. № 8. P. 2328.
21. *Fujino K., Nishimoto Y., Tokumasu N., Maeda K.* // Ibid. 1990. V. 137. № 9. P. 2884.
22. *Kwok K., Yieh E., Robles S., Nguyen B.* // Ibid. 1994. V. 141. № 8. P. 2172.
23. *Fujino K., Nishimoto Y., Tokumasu N., Maeda K.* // Ibid. 1993. V. 140. № 10. P. 2922.
24. *Robles S., Russel K., Galiano M. et al.* // Ibid. 1996. V. 143. № 4. P. 1414.
25. *Ikeda Y., Numasawa Y., Sakamoto M.* // J. Electronic Materials. 1990. V. 19. № 1. P. 45.
26. *Fujino K., Nishimoto Y., Tokumasu N., Maeda K.* // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. № 10. P. 3019.
27. *Nauka K., Liu C.* // Ibid. 1991. V. 138. № 8. P. 2367.
28. *Yoshimaru M., Matsuhashi H.* // Ibid. 1996. V. 143. № 9. P. 3032.
29. *Васильев В.Ю., Духанова Т.Г.* // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 12. С. 1699.
30. *Pyun D.S., Kim S.B.* // Proc. 12<sup>th</sup> Int. VLSI Multilevel Interconnection Conf. Santa Clara (USA), 1995. P. 151.
31. *Haas B.-I.A., Rabinovich I.* // Proc. 12<sup>th</sup> Int. VLSI Multilevel Interconnection Conf. Santa Clara (USA), 1995. P. 76.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА  
НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ CoAPO

© 1999 г. М. В. Вишнецкая\*, А. Б. Приселкова\*\*, О. А. Пономарева\*\*,  
И. Ф. Московская\*\*, Б. В. Романовский\*\*

\*Академия нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

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

Поступила в редакцию 02.07.98 г.

Методом ЭПР показано, что при контакте окисленного образца алюмофосфатных молекулярных сит Co(III)APO с водой и метанолом происходит восстановление решеточного кобальта в двухвалентное состояние. При адсорбции циклопентена на окисленном образце методом ЭПР зарегистрированы спектры катион-радикала октагидронафталина, характерные для декатионированного морденита. Предложен механизм образования активных промежуточных частиц и их дальнейшего превращения в конверсии метанола в углеводороды.

После осуществления первого синтеза металл-замещенных алюмофосфатных молекулярных сит [1] их структурные и каталитические свойства были предметом многочисленных исследований. Изоморфное замещение атомов Al<sup>3+</sup> двухвалентными или атомов P<sup>5+</sup> трехвалентными катионами приводит к генерации кислотных брэнстедовских центров и как следствие появлению активности в кислотно-катализируемых реакциях [2–5]. Особый интерес в этом отношении представляют алюмофосфаты, в которых изоморфно-замещающими являются катионы переходных металлов, таких как марганец, ванадий, железо, кобальт и др. Действительно, при введении атомов переходного металла в алюмофосфат последний приобретает способность к одноэлектронному окислению различных молекул [6–8], сопровождающемуся соответствующим изменением степени окисления изоморфно-замещающего катиона, т.е. у молекулярного сита появляется не только кислотная, но и окислительная функция.

В ряде случаев переходы каркасных атомов алюмофосфатов от одной степени окисления к другой вполне обратимы. Примером такого рода могут быть, в частности, кобальтсодержащие алюмофосфаты, в которых даже при многократных изменениях валентного состояния решеточных атомов Co не происходит заметного выхода этих атомов из каркаса [8]. Для восстановления каркасных катионов Co(III) в Co(II) молекулярным водородом требуется температура ~700 К, в то время как метанол и NO восстанавливают трехвалентный кобальт уже при комнатной температуре [6, 8, 9]. В работе [10] показано, что окислительная способность Co(III) в CoAPO достаточно велика, чтобы реализовать одноэлектронное окисление даже таких молекул, как гек-

сан и циклогексан, превращая их в катион-радикальные частицы. В связи с этим представлялось интересным исследовать кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства молекулярных сит CoAPO как катализаторов процессов, где первичными активными интермедиатами являются катион-радикалы [11–14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных образцов использовали молекулярные сита CoAPO-5 и CoAPO-11, синтезированные в присутствии диизопропиламина как темплата. После синтеза образцы сушили на воздухе при 373 К и для удаления органического темплата прокаливали в токе воздуха в течение 8 ч при 773 К по стандартной методике. Перед проведением спектральных экспериментов окисленные образцы дополнительно обрабатывали кислородом при 773 К в течение 24 ч с последующей откачкой в течение 4 ч. Восстановление водородом проводили при 673 К в течение 24 ч с последующей откачкой в течение 4 ч. Спектры ЭПР адсорбированных веществ регистрировали при 77 и 298 К на спектрометре Varian E9 (X-диапазон), ИК-спектры образцов получали на спектрометре Bruker IFS-48.

Адсорбцию органических субстратов (пиридина, циклопентена и метанола) проводили после тщательного удаления из них следов воды и растворенного кислорода. Адсорбцию воды (18 мм рт. ст.) проводили после тщательного удаления из нее следов растворенного кислорода, затем поднимали температуру до 673 К и выдерживали образец при этой температуре в течение 4 ч, при этом он вновь приобретал голубой цвет. После охлаждения и без дополнительной откачки ампу-

Превращение метанола на изоморфно-замещенном молекулярном сите CoAPO-5

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$\alpha, \%$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_6$
400	10	53	28	2	4	25	41	<1
400	180	32	38	6	11	14	31	0
450	10	54	27	3	6	19	45	<1
450	140	32	79	5	2	10	5	0
500	10	71	20	5	7	22	46	<1
500	120	48	64	25	4	5.5	10	0

Обозначения:  $t$  – температура;  $\tau$  – время реакции;  $\alpha$  – конверсия;  $S_1, S_2, S_3, S_4, S_5$  и  $S_6$  – селективность по диметилловому эфиру, по смеси метан + CO, этилен + этан, пропилен + пропан, бутаны + бутены и аренам соответственно, мас. %.

лу с образцом помещали в резонатор. Следует отметить, что контрольный эксперимент, проведенный с окисленным образцом CoAPO, но без напуска паров воды, не обнаружил присутствия каких-либо парамагнитных частиц. Дополнительный напуск сухого кислорода на этот образец также не привел к появлению сигналов ЭПР.

Каталитическое превращение метанола как модельной реакции проводили в проточной установке при 673–773 К. Свежий катализатор прокачивали 20 ч в токе воздуха при 823 К, затем 2 ч в токе осушенного азота. Далее в азоте температуру снижали до рабочей, после чего в систему подавали метанол с объемной скоростью 2.4 ч<sup>-1</sup>. Ана-

лиз продуктов реакции проводили хроматографически. Газы анализировали на набивной колонке (3 м) с Порапаксом Q при 381 К. Жидкие углеводороды определяли на кварцевой капиллярной колонке (20 м) с Карбоваксом при программировании от 335 до 473 К в течение 25 мин. Анализ водной фракции продуктов проводили на набивной колонке (3 м) с Порапаксом Q при 393 К.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты спектральных экспериментов приведены на рис. 1–3. Данные по каталитическому превращению метанола приведены в таблице. Как видно из рис. 1, где для сравнения приведен также ИК-спектр декатионированной формы морденита, окисленная форма образца CoAPO практически не имеет на поверхности протонных кислотных центров. ИК-спектральные данные показали также, что восстановление водородом образца CoAPO сопровождается увеличением интенсивности полосы колебания 3640 см<sup>-1</sup> (рис. 2), которую относят к структурным гидроксильным группам P–OH [6, 9]. После адсорбции пиридина интенсивность этой полосы уменьшается, и появляются характеристические полосы колебаний при 1545 и 1450 см<sup>-1</sup>, отвечающих взаимодействию пиридина с кислотными гидроксильными группами и апротонными центрами. Однако образующиеся на восстановленном образце CoAPO гидроксильные группы обладают довольно слабой кислотностью: полоса колебания при 1545 см<sup>-1</sup>, соответствующая ионам пиридиния, устойчива к откачке газовой фазы только до 473 К, тогда как в случае декатионированного морденита она исчезает лишь выше 673 К.

Несмотря на то, что факт восстановления CoAPO метанолом при комнатной температуре не вызывает сомнений [6, 9], зарегистрировать методом ЭПР сигналы исходного катион-радикала или катион-радикала диметиллового эфира даже при 77 К нам не удалось. Этот результат связан, в первую очередь, с высокой реакционной способностью таких частиц и присутствием на поверхности катализатора молекул воды, ускоряющих трансформацию катион-радикалов в свободные радикалы [15]. Поэтому окислительные свойства CoAPO мы исследовали методом ЭПР, используя циклопентен в качестве молекулы-зонда, который обладает сравнительно небольшой величиной потенциала ионизации (9.01 эВ), а геометрические параметры позволяют ему легко проникать внутрь каналов молекулярных сит.

После адсорбции циклопентена на окисленном образце CoAPO при 77 К спектры ЭПР (рис. 3) регистрировали сигнал с  $a_{ax}(4H) = 37.0$  Гц и  $a_{eq}(4P) = 14.0$  Гц. Ранее в работах [16–18] этот сигнал был отнесен к катион-радикалам октагидронафталина, образующихся при адсорбции циклопен-

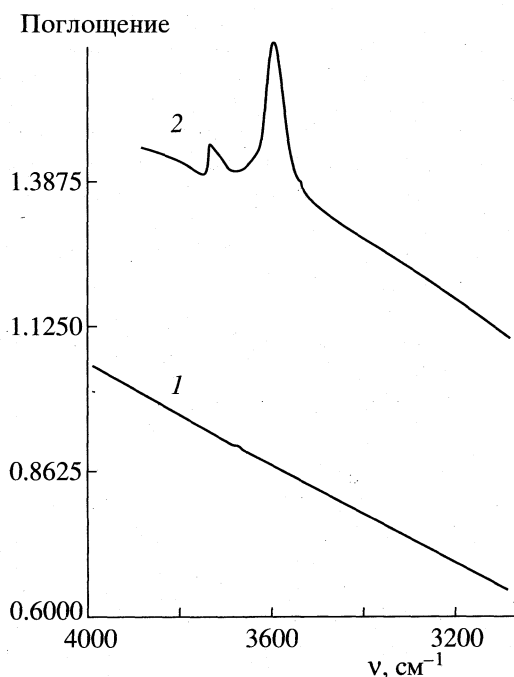


Рис. 1. ИК-спектры окисленной формы CoAPO (1) и декатионированного морденита (2).

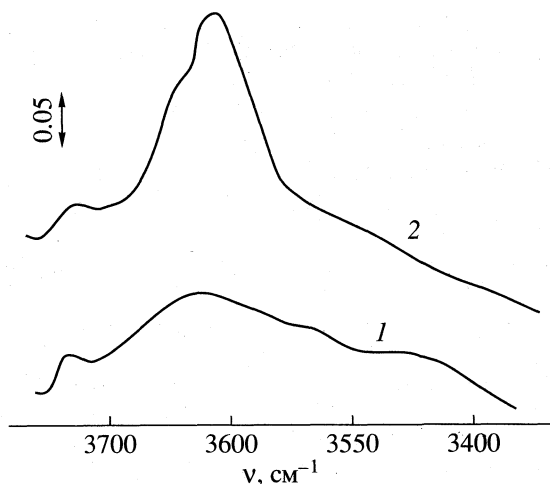


Рис. 2. ИК-спектры окисленной (1) и восстановленной (2) форм CoAPO.

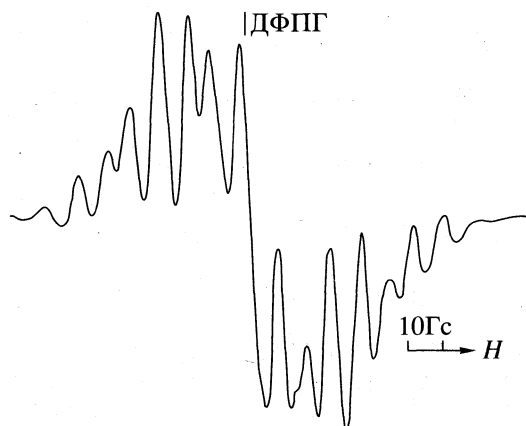


Рис. 3. Спектр ЭПР окисленного CoAPO после адсорбции циклопентана.

тена на декатионированном мордените. При указанной температуре сигнал устойчив в течение нескольких суток, однако при нагревании образца с адсорбированным субстратом до комнатной температуры сигнал начинает уширяться, появляется анизотропия, и через 3 сут вместо него формируется сигнал ароматических структур с делокализованным спином.

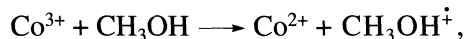
Таким образом, несмотря на отсутствие протонных центров на окисленном образце CoAPO спектры ЭПР регистрируют те же самые сигналы катион-радикалов, что и на декатионированном мордените, обладающем значительной протонной кислотностью.

Поскольку одним из продуктов превращения метанола является вода, то важно было выяснить, как ее пары влияют на состояние Co(III) при температурах реакции (673–773 К). После напуска паров воды на окисленную форму CoAPO в спектрах ЭПР регистрировали интенсивный сигнал с параметрами  $g_1 = 2.0210$ ,  $g_2 = 2.0093$  и  $g_3 = 2.0024$ , который с уверенностью можно отнести к сигналу супероксидного анион-радикала  $O_2^-$  [19]. Ранее было показано [20], что появление сигнала такого анион-радикала при напуске молекулярного кислорода на образец CoAPO, восстановленный в водороде, вполне однозначно свидетельствует о наличии в составе молекулярного сита решеточных атомов кобальта в степени окисления 2+. Отсюда можно заключить, что при контакте окисленного образца CoAPO с водой также происходит восстановление решеточного кобальта в двухвалентное состояние:



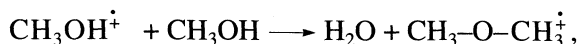
После напуска метанола на окисленную форму CoAPO образец менял свой цвет с зеленого (типичного для окисленной формы) на голубой (характерный для восстановленной формы), а в

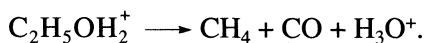
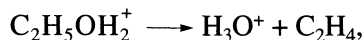
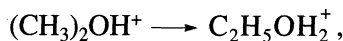
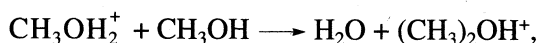
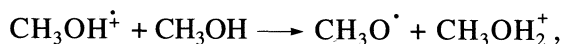
спектрах ЭПР регистрировали сигнал структур с делокализованным спином, что указывало на процесс восстановления Co(III). Поскольку значение потенциала ионизации для воды (12.6 эВ) значительно выше, чем для метанола (10.8 эВ), то можно предположить, что взаимодействие метанола с CoAPO протекает по аналогичной схеме:



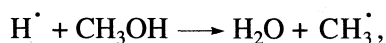
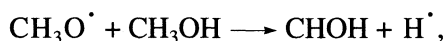
Необходимо подчеркнуть, что, как было показано в [21], незамещенные алюмофосфаты обладают только дегидратирующей способностью и превращают метанол только в диметилловый эфир и воду. В то же время для замещенных алюмофосфатов CoAPO в тех же условиях в продуктах были обнаружены и углеводороды. Действительно, в нашем случае в составе продуктов превращения метанола обнаруживаются диметилловый эфир, метан, СО, этилен, этан, пропан и пропилен, бутаны и бутены, а также ароматические углеводороды (см. таблицу).

Поскольку данные ЭПР, несомненно, указывают на возможность одноэлектронного окисления метанола, то этот процесс можно рассматривать как первичный акт процесса каталитического превращения метанола. Катион-радикалы органических субстратов известны [12] как сильные СН-кислоты, способные к переносу протона на электронейтральные молекулы с образованием карбокатионов. Можно предположить, что указанные карбокатионы приводят к следующим маршрутам превращения метанола:

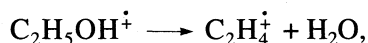
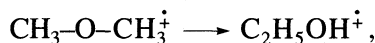




Образующиеся в результате второй из этих реакций свободные радикалы могут приводить к цепному маршруту образования метана и формальдегида:



Кроме того, исходные катион-радикалы могут претерпевать следующие превращения:



которые в конечном итоге и приводят к экспериментально наблюдаемому набору продуктов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flanigen E.M., Lok B.H., Wilson S.T. // Pure Appl. Chem. 1986. V. 58. P. 1351.
2. Flanigen E.M., Lok B.H., Wilson S.T. // Proc. 7th Int. Zeolite Conf. / Ed. by Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward. Tokyo: Kodansha, 1986. P. 103.
3. Gorte R.J., Kokotailo G.T., Biaglow A.I. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1991. V. 69. P. 181.
4. Akolekar D.B. // J. Catal. 1993. V. 144. P. 148.
5. Yuen L.T., Zones S.I., Harris T.V. et al. // Micropor. Mater. 1994. V. 2. P. 105.
6. Iton L.E., Choi I., Desjarclins J.A., Maroni V.A. // Zeolites. 1989. V. 9. P. 535.
7. Tapp N.J., Milestone N.B., Wright L.J. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1985. P. 1801.
8. Kraushaar-Czarnetzki B., Hoogervorst W.G.M., Andrea R.R. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 6. P. 891.
9. Chao K.J., Sheu S.P., Sheu H.S. // Ibid. 1992. V. 88. № 19. P. 2949.
10. Schoonheydt R.A., de Vos R., Pelgrims J., Leeman H. // Zeolites: Facts, Figures, Future. Amsterdam, 1989. P. 725.
11. Вишнецкая М.В., Романовский Б.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 933.
12. Вишнецкая М.В., Романовский Б.В. // Нефтехимия. 1993. Т. 33. С. 205.
13. Вишнецкая М.В., Романовский Б.В. // Рос. хим. журн. 1994. Т. 6. С. 12.
14. Vishnetskaya M.V., Romanovsky B.V. // Catal. Lett. 1994. V. 29. P. 325.
15. Symons M.C.R. // Chem. Soc. Rev. 1984. V. 13. № 4. P. 393.
16. Crockett R., Roduner E. // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II. 1993. № 8. P. 1503.
17. Shin S. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 20. P. 2201.
18. Rhodes C.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 19. P. 3179.
19. Che M., Tench A.J. // Adv. Catal. 1983. V. 32. P. 2.
20. Naccache C., Vishnetskaya M.V., Chao K.-J. // Abstr. 11th Int. Zeolite Conf. August 12–17. Seoul, 1996. P. 84.
21. Derouan E.G., Maistrain L., Gabelica Z. et al. // Appl. Catal. 1989. V. 51. № 2. P. 13.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

### СИНЕРГИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИНИЦИАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИТА – ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И ПЕРОКСИДИСУЛЬФАТА

© 1999 г. О. А. Травина, Ю. Н. Козлов, А. П. Пурмаль, И. Я. Родько

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

Поступила в редакцию 17.07.98 г.

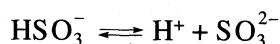
Обнаружен синергизм действия ионов железа и пероксидисульфата в стадии инициирования цепного окисления S(IV). Установлено, что определяющим это явление фактором является высокая скорость окисления Fe(II) ионами  $S_2O_8^{2-}$ , приводящая к резкому увеличению стационарной концентрации Fe(III) по сравнению с наблюдаемой в отсутствие  $S_2O_8^{2-}$ .

Окисление сульфита происходит лишь при инициирующем воздействии (излучений, ионов металлов переменной валентности и др.). В большинстве случаев автоокисление сульфита наблюдается под воздействием обычно неконтролируемых микропримесей ионов железа в исходных реагентах – солях, кислотах, воде, частицах пыли. К разложению сульфита в водном растворе приводит и термолит таких инициаторов как азоизобутиронитрил, пероксидисульфат. Последний использовался в наших исследованиях окисления сульфита в нейтральных и в щелочных растворах [1, 2], вплоть до pH 12. Известная температурная зависимость [3] константы скорости реакции термолита  $S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{\cdot-}$  позволяет проводить опыты с различной расчетной скоростью инициирования.

При pH > 6 скорость окисления сульфита, инициированного добавками  $S_2O_8^{2-}$  ( $W_s$ ), прямопропорциональна  $[S(IV)]$  и  $[S_2O_8^{2-}]^{0.5}$  [1], что согласуется с предположением об инициировании процесса за счет термолита  $S_2O_8^{2-}$  и квадратичном обрыве цепи



Согласно представлениям [4], величина  $W_s$  при переходе в кислую среду должна уменьшаться вследствие смещения влево равновесия диссоциации



и меньшего значения константы скорости взаимодействия переносчика цепи  $SO_5^{\cdot-}$  с  $HSO_3^-$  ( $3.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  [5]) по сравнению с  $SO_3^{2-}$  ( $(13 \pm 7) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  [6]). Рассчитанная для такого механизма скорость реакции при pH 4 оказалась,

однако, существенно меньше экспериментальной. Цель данной работы – анализ причин значительного расхождения расчетных и опытных данных для процесса, количественно описываемого известным набором констант скорости [4].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сульфит натрия “ч.д.а.” пероксидисульфат натрия “ч”, перекристаллизованный из тридистиллята, сульфат железа(II) “ч.д.а.”, серную кислоту “ч”, пиррофосфат натрия “ч.д.а.”, гидроксид натрия “ч”, бензол “ч”. Во всех экспериментах использовали тридистиллят.

Кислотность растворов контролировали с помощью pH-метра pH-340.

Концентрации бензола и образовавшегося фенола определяли хроматографически, используя высокоэффективный жидкостный хроматограф Laboratorni Prisoje Praha (колонка  $3 \times 250$  мм; сорбент: Separon SGX RP-S, C-18, Super, 7 мкм; подвижная фаза: ацетонитрил/вода/фосфорная кислота – 35/65/0.05, ее расход 0.5 мл/мин; объем петли 20 мкл; УФ-детектор  $\lambda = 254$  нм; чувствительность 0.02 AUFS). Концентрации фенола и бензола определяли по калибровочным графикам. Калибровочные растворы фенола получали разбавлением рабочего раствора фенола в воде, приготовленного по навеске фенола. Калибровочные растворы бензола в воде готовили следующим образом. Воду насыщали взятым в избытке бензолом при 20°C. После расслоения отделили водную фазу от бензольной. Согласно [7], предельная концентрация бензола в водном растворе составляет 0.01 М. Это было подтверждено дополнительно результатами спектрофотометрических измерений. Растворы меньших концентраций бензола получали разбавлением исходного раствора. Для обоих веществ получе-

ны линейные зависимости интенсивности соответствующих хроматографических пиков от концентраций.

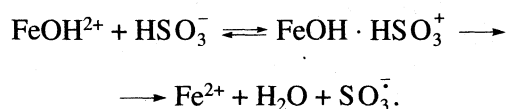
Содержание примесных ионов железа в реагентах определяли спектрофотометрически по светопоглощению окрашенных комплексов железа в 5 см-кювете на спектрофотометре Spesord UV VIS. Содержание железа в сульфите натрия определяли фенантролиновым методом [8], предполагая, что в растворе сульфита ионы железа находятся преимущественно в восстановленном виде. Подтверждением этому являлось и то, что регистрируемая оптическая плотность в области 510 нм не изменялась при введении такого восстановителя как аскорбиновая кислота, но увеличивалась на ожидаемую величину при введении точно известного количества Fe(II) или Fe(III). В растворах серной кислоты и пероксидисульфата натрия ионы Fe(III) определяли роданидным методом [9]. Введение точно известного количества Fe(III) давало ожидаемый прирост оптической плотности. Измерения показали, что содержание примесных ионов железа в расчете на моль реагента составляет: в сульфите натрия  $1.4 \times 10^{-6}$  М, в пероксидисульфате –  $1.3 \times 10^{-5}$  М, в серной кислоте –  $3.2 \times 10^{-5}$  М. В тридистиллированной воде указанными методами ионы железа не обнаружены (их содержание  $< 10^{-7}$  М). Опыты проводили в ампуле с пришлифованной пробкой объемом 30 мл с объемом реакционного раствора 13 мл в условиях присутствия  $O_2$  в ходе всего эксперимента. Об исчерпании  $O_2$  в системе свидетельствовало прекращение образования фенола (см. [10]). В присутствии  $O_2$  накопление фенола было прямопропорционально времени экспозиции образца до отбора пробы и введения ее в колонку хроматографа.

Измерения скорости реакции окисления сульфита проводили описанным ранее методом [1], используя Radiometer-80 в качестве автоматического титратора.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как указывалось выше, без инициирующего воздействия не может происходить окисления S(IV) кислородом. То, что наблюдаемое в отсутствие  $S_2O_8^{2-}$  окисление S(IV) при pH ~ 3–4 определяется микропримесями ионов железа, нашло экспериментальное подтверждение. Во-первых, согласно всем имеющимся литературным данным [11], в подкисленных растворах в присутствии добавок железа таких, что  $[S(IV)] \gg [Fe]_0$ , скорость окисления сульфита  $W_0$  пропорциональна  $[Fe]_0$ . Измерения концентрации микропримесей ионов железа в исходных реагентах приводят к расчетной величине общей концентрации железа  $[Fe]_0$  в реакционном растворе, близкой к  $3 \times 10^{-7}$  М. Добавление же в этих условиях в реакционный рас-

твор соли Fe(II) в концентрации  $3 \times 10^{-7}$  М приводит к практически двукратному увеличению  $W_0$ . Во-вторых, известно, что при комплексообразовании ионов железа с пирофосфат-ионом их участие в окислительно-восстановительных превращениях подавляется за счет сильного уменьшения окислительно-восстановительного потенциала пары Fe(III)/Fe(II). Установлено, что добавление в реакционный раствор пирофосфата ( $3 \times 10^{-3}$  М) при постоянстве pH раствора подавляет реакцию окисления. В присутствии добавок  $S_2O_8^{2-}$  значение  $W_s \gg W_0$  при pH ~ 3–4, однако, как показали наши эксперименты, и в этих условиях добавки пирофосфата подавляют окисление S(IV). Следовательно, и в указанном случае инициирование процесса окисления связано с ионами железа. Инициирование, согласно [12], происходит в результате реакций



Малая стационарная концентрация Fe(III) по отношению к общему содержанию железа ( $[Fe]_0$ ) объясняет малую скорость инициирования, а значит, и малую скорость  $W_0$ . В связи с этим можно было ожидать, что добавки окислителя  $S_2O_8^{2-}$  изменят соотношение стационарных концентраций Fe(II) и Fe(III) в сторону больших концентраций Fe(III), т.е. приведут к резкому возрастанию скорости процесса.

Для проверки данного предположения были проведены специальные эксперименты. При их постановке мы исходили из того факта, что ионы Fe(II) не поглощают свет в области 350 нм, тогда как Fe(III) (в виде гидрокомплексов, сульфатных комплексов либо смешанных комплексов, включающих и  $HSO_3^-$ ) поглощают в этой спектральной области. Как показали наши спектрофотометрические измерения, не возникает заметного дополнительного поглощения в области 340–380 нм при введении пероксидисульфата в растворы, содержащие  $Fe^{3+}$ . Было установлено, что добавки соли Fe(II) в концентрации  $10^{-4}$  М к сульфитному раствору с pH 3.2 не приводят к появлению поглощения при 350 нм, а при последующих добавках  $S_2O_8^{2-}$  ( $> 10^{-3}$  М) интенсивность поглощения быстро (в течение секунд) возрастает и затем не изменяется. Величина предельного поглощения близка к наблюдаемой сразу же, если вместо добавок Fe(II) использовать добавки Fe(III). В отсутствие  $S_2O_8^{2-}$  после введения Fe(III) наблюдается уменьшение поглощения при 350 нм, т.е. происходит восстановление Fe(III) до Fe(II).



Влияние концентраций реагентов на выход фенола ( $W_i^3$ , моль/(л с))

$[C_6H_6] \times 10^3, M$		$W_i^3 \times 10^8$		$[S(IV)] \times 10^3, M$		$W_i^3 \times 10^8$	
		$[S(IV)] = 7.7 \times 10^{-3} M,$ $[S_2O_8^{2-}] = 7.7 \times 10^{-3} M,$ $[Fe]_0 = 2.9 \times 10^{-7} M,$ pH 3.3				$[S_2O_8^{2-}] = 7.7 \times 10^{-3} M,$ $[C_6H_6] = 4 \times 10^{-3} M,$ $[Fe]_0 = 2.9 \times 10^{-7} M,$ pH 3.2	
10			4.3	3.85			3.9
7			3.9	7.7			4.05
4			4.05	10			4.2
2			4.2	20			4.0
1			3.5				
$[Fe] \times 10^7, M$	$[Fe]_0 \times 10^7, M$	$W_i^3 \times 10^8$		$[S_2O_8^{2-}] \times 10^2, M$		$W_i^3 \times 10^8$	
		$[S(IV)] = 7.7 \times 10^{-3} M,$ $[S_2O_8^{2-}] = 7.7 \times 10^{-3} M,$ $[C_6H_6] = 4 \times 10^{-3} M,$ pH 3.0				$[S(IV)] = 7.7 \times 10^{-3} M,$ $[C_6H_6] = 4 \times 10^{-3} M,$ $[Fe]_0 = 5.2 \times 10^{-7} M,$ pH 3.1	
0	2.4		3.5	0			<0.3
0.4	2.8		4.05	0.385			6.5
0.8	3.2		4.5	0.77			6.4
1.6	4.0		5.2	1.54			6.4
2.4	4.8		6.3	2.31			6.8

Дальнейшие исследования были направлены на определение скорости инициирования  $W_i$  ингибиторным методом. В качестве акцептора сульфатных анион-радикалов использовали бензол. Ранее такой способ определения  $W_i$  в системах, включающих S(IV),  $O_2$  и ионы железа, был предложен и использован Варнеком [13]. Хроматографически детектируемым стабильным продуктом окисления бензола сульфатным анион-радикалом в присутствии  $O_2$  является фенол. Поскольку бензол заметно уменьшал скорость окисления S(IV), начальная скорость образования фенола принималась и авторами [13], и нами равной скорости инициирования. В отличие от авторов [13] мы проводили измерения в области независимости скорости образования фенола от  $[C_6H_6]$  ( $2 \times 10^{-3}$ – $10^{-2}$  M), что, как известно, является критерием корректности определения  $W_i$ .

Было найдено, что добавки соли железа приводят к пропорциональному увеличению  $W_i$ , а добавки пирофосфата – к многократному уменьшению  $W_i$ . Таким же было влияние этих добавок и на  $W_i$  в присутствии  $S_2O_8^{2-}$ . Подобное влияние добавок наблюдалось нами выше и для  $W_s$ , и для  $W_0$ . Измерения скорости генерации  $SO_4^{\cdot -}$  при термоллизе  $S_2O_8^{2-}$  в отсутствие S(IV) и добавок железа

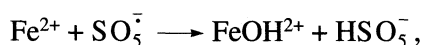
тем же способом дало значение  $W_i$ , согласующееся с рассчитанным как по скорости термоллиза  $S_2O_8^{2-}$  [3], так и по данным наших предыдущих измерений [14]. Добавки как ионов железа ( $\sim 10^{-6}$  M), так и пирофосфата, естественно, не влияли на определяемую величину  $W_i$  в этом случае.

В области кислых pH (3–4) экспериментальная величина  $W_i^3$  оказалась во много раз больше суммы значений  $W_i$ , определенных для сульфитной системы в отсутствие  $S_2O_8^{2-}$  и из данных по термоллизу  $S_2O_8^{2-}$ , т.е. имеет место синергизм действия ионов железа и  $S_2O_8^{2-}$  в стадии инициирования цепного процесса окисления S(IV).

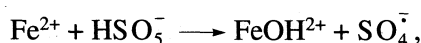
Было изучено влияние концентраций реагентов ( $S_2O_8^{2-}$ , S(IV) и Fe) на величину  $W_i^3 = d[C_6H_5OH]/dt$ . Результаты измерений приведены в таблице. Видно, что в изученном диапазоне концентраций реагентов  $W_i^3$  зависит только от концентрации железа.

Интерпретация такого рода зависимостей, как и самого факта синергизма действия  $S_2O_8^{2-}$  и ионов

железа может быть проведена на основе известных данных о механизме катализа окисления S(IV) ионами железа. Как уже упоминалось, в сульфитно-кислородной системе основная часть ионов железа в стационарном режиме присутствует в форме Fe(II). Согласно данным [13], для наших концентрационных условий выполняется неравенство  $[Fe(III)]/[Fe(II)] < 0.1$ . Переход Fe(III) в Fe(II) происходит только в реакции инициирования – распада комплекса  $FeOH \cdot HSO_3^-$ . Регенерация же Fe(III) может происходить в результате реакций:

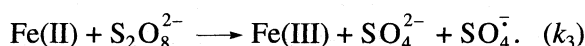


$$(k_1 = (0.6-3) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1} [15])$$



$$(k_2 = 3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1} [15])$$

и соответственно для стационарного режима  $d[FeOH^{2+}]/dt = k_1[Fe^{2+}][SO_5^{\bar{}}] + k_2[Fe^{2+}][HSO_5^{\bar{}}] - k_i[FeOH \cdot HSO_3^+]$ . Как было показано выше, в присутствии  $S_2O_8^{2-}$  стационарная концентрация Fe(III) резко возрастает, т.е. в этих условиях реализуется более эффективная, чем указанные реакции окисления Fe(II) в Fe(III). В качестве такой реакции следует рассмотреть взаимодействие [16]



Поскольку условия исследования этой реакции в [16] отличаются от наших, мы измерили  $k_3$  для наших условий ( $t = 22^\circ\text{C}$ ,  $I = 0.05 \text{ M}$ ) в отсутствие  $HSO_3^-$  для сульфата Fe(II). Скорость реакции определяли по скорости образования иона Fe(III), за которым следили спектрофотометрически в области 272 нм [17], где коэффициенты экстинкции для  $Fe^{3+}$ ,  $FeSO_4^+$ ,  $FeOH^{2+}$  близки. Величина  $k_3$  в наших условиях была определена равной  $20 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ . Измеренная в присутствии S(IV) скорость окисления Fe(II) добавками пероксидисульфата оказалась выше, чем в отсутствие S(IV). Не исключено, что это связано с более эффективным окислением комплекса Fe(II) с  $HSO_3^-$ , чем Fe(II). Для дальнейшего анализа достаточно воспользоваться оценкой  $k_3 > 20 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ . Наличие данных о  $W_5$  и константах скорости взаимодействия  $SO_5^{\bar{}}$  с  $HSO_3^-$ ,  $SO_3^{2-}$  и  $HSO_5^{\bar{}}$  с  $HSO_3^-$  [4] позволило считать квазистационарные концентрации  $SO_5^{\bar{}}$  и

$HSO_5^{\bar{}}$  и установить, что  $k_3[S_2O_8^{2-}] > k_1[SO_5^{\bar{}}]$ ,  $k_2[HSO_5^{\bar{}}]$ , т.е.

$$d[FeOH^{2+}]/dt = k_3Fe(II)[S_2O_8^{2-}] - k_i[FeOH \cdot HSO_3^+]. \quad (1)$$

В квазистационарном приближении из соотношения (1) следует, что  $[FeOH \cdot HSO_3^+]/[Fe(II)] = k_3[S_2O_8^{2-}]/k_i$  и для наших экспериментальных условий при  $k_i = 6.8 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  [12] это соотношение больше трех. Поскольку  $[FeOH \cdot HSO_3^+] < [Fe(III)]_{\text{общ}}$ , то  $[Fe(III)]_{\text{общ}}/[Fe(II)] > 3$ , т.е. в присутствии  $S_2O_8^{2-}$  ( $10^{-2} \text{ M}$ ) происходит инверсия распределения  $[Fe]_0$  между Fe(II) и  $Fe(III)_{\text{общ}}$  от  $[Fe(II)] \gg [Fe(III)]_{\text{общ}}$  к  $[Fe(II)] < [Fe(III)]_{\text{общ}}$ . Результаты этих оценок согласуются с представленными выше спектрофотометрическими данными, из которых следует  $[Fe(III)]_{\text{общ}} \approx [Fe]_0$ .

Независимость  $W_i$  от  $[HSO_3^-]$  в рамках модели [12] означает, что практически все ионы Fe(III) входят в состав бисульфитно-гидроксильного комплекса  $FeOH \cdot HSO_3^+$ . Действительно, используя константу равновесия образования этого комплекса из  $FeOH^{2+}$  и  $HSO_3^-$  [12], получим, что для наших экспериментальных условий при  $[HSO_3^-] = 10^{-2} \text{ M}$  значение  $[FeOH \cdot HSO_3^+]/[FeOH^{2+}] = 10$ . И так как  $pH > pK$  гидролиза  $Fe^{3+}$ , то  $[FeOH^{2+}] > [Fe^{3+}]$ , и, следовательно,  $[Fe(III)]_{\text{общ}} \approx [FeOH \cdot HSO_3^+]$ . Из этих результатов и соотношения (1) с учетом того, что  $[Fe]_0 = [Fe(II)] + [Fe(III)]_{\text{общ}}$ , следует

$$[Fe(III)]_{\text{общ}} \approx [FeOH \cdot HSO_3^+] = k_3[Fe]_0[S_2O_8^{2-}]/k_3[S_2O_8^{2-}] + k_i.$$

Экспериментально наблюдаемая независимость  $W_i$  от  $[S_2O_8^{2-}]$  соответствует неравенству  $k_3[S_2O_8^{2-}] > k_i$ . Для  $k_i$  в [12] приводится значение  $6.8 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ . Поскольку  $k_3 > 20 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ , а  $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$ , такое неравенство действительно реализуется. Соответственно величина  $k_i$  из наших данных о величинах  $W_i$  определяется равной  $(5 \pm 2) \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  в согласии с результатами других авторов [12] (при расчете  $k_i$  мы учли также образование  $SO_4^{\bar{}}$  при окислении Fe(II) пероксидисульфатом).

В отсутствие добавок  $S_2O_8^{2-}$ , когда  $[Fe^{2+}] \approx [Fe]_0$ , как показывает компьютерный анализ общей схемы каталитического процесса, при выполнении условия  $[HSO_3^-]/[Fe]_0 \gg 1$ , значение  $W_1 \sim [Fe]_0^2$  [18], что и определяет линейную зависимость  $W_0$  от  $[Fe]_0$ . Если же реализуется условие  $[Fe(III)]_{\text{общ}} \approx [Fe]_0$ , то скорость реакции должна быть пропорциональной  $[Fe]_0^{0.5}$ . Предварительные эксперименты показали, что в присутствии  $S_2O_8^{2-}$  скорость окисления S(IV) действительно пропорциональна  $[Fe]_0^{0.5}$ .

Совокупность экспериментальных данных полностью согласуется с предположением о том, что стадией инициирования процесса окисления S(IV) в присутствии добавок  $S_2O_8^{2-}$ , так же как и в его отсутствие, является реакция распада гидрокосульфитного комплекса железа. Синергизм действия  $S_2O_8^{2-}$  и ионов железа в инициировании радикально-цепного окисления S(IV) связан с повышением стационарной концентрации Fe(III), а следовательно, и  $FeOH \cdot HSO_3^+$ , за счет реализации более эффективной реакции окисления  $Fe^{2+}$  пероксидисульфатом. Очевидно, что в присутствии  $S_2O_8^{2-}$  скорость инициирования окисления S(IV) ионами железа достигает максимально возможной величины.

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант № 93-1226ext) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-33189).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пурмаль А.П., Судаченко Е.А., Травин С.О. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 9. С. 1265.
2. Травина О.А., Козлов Ю.Н., Пурмаль А.П., Травин С.О. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 2. С. 242.
3. House D.A. // Chem. Rev. 1962. V. 62. № 3. P. 185.
4. Ермаков А.Н., Поскребышев Г.А., Пурмаль А.П. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 38. № 3. С. 325.
5. Yermakov A.N., Zhitomirsky B.M., Poskrebyshv G.A., Stoliarov S.I. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 10. P. 3120.
6. Поскребышев Г.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭП ХФ РАН, 1995.
7. Гоноровский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1974.
8. Baxendale J.H., Bridge N.K. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 783.
9. Cox H. // Analyst. 1944. V. 69. P. 235.
10. Deister U., Warneck P. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 2191.
11. Martin L.R., Hill M.W., Tai A.F., Good T.W.G. // Geophys. Res. 1991. V. 96. N.D2. P. 3085.
12. Kraft J., van Eldik R. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 2297, 2306.
13. Ziajka J., Beer F., Warneck P. // Atmospheric Environment. 1994. V. 28. № 15. P. 2549.
14. Козлов Ю.Н., Дурова Е.Л., Пурмаль А.П. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 2. С. 184.
15. Warneck P., Mirabel P., Salmon G.A. et al. // Heterogeneous and Liquid Phase Processes / Ed. by P. Warneck. Berlin: Springer, 1996. Ch. 2. P. 7–102.
16. Gupta S.S., Gupta Y.K. // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 454.
17. Milburn R.M., Vosburgh W.C. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 1352.
18. Ермаков А.Н., Козлов Ю.Н., Пурмаль А.П. // Тез. докл. конф. памяти В.В. Воеводского "Физика и химия элементарных реакций". М., 1997.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.13

### ВЛИЯНИЕ ПРОМОТОРОВ НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ Sb–Mo–O-КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА

© 1999 г. В. М. Жизневский, В. В. Гуменецкий, Л. В. Бажан

Государственный университет "Львовская политехника"

Поступила в редакцию 21.07.98 г.

Исследовано влияние добавок фосфора на каталитические свойства катализаторов Sb–Mo–O (Sb : Mo = 9 : 1), а также влияние калия на свойства Sb–Mo–O- и Sb–Mo–P–O-катализаторов, магния и железа – на активность и селективность Sb–Mo–P (9 : 1 : 1)-контакта в процессе получения метакролеина окислением изобутилена. Максимальные значения выхода метакролеина получены для катализатора Sb : Mo : P = 9 : 1 : 1, а максимальные значения селективности по метакролеину – для системы Sb : Mo : O при добавлении калия до соотношения Sb : Mo : K = 9 : 1 : 0.5.

В работе [1] установлено, что сложные Sb–Mo–O-катализаторы по активности и селективности в реакции окисления пропилена близки к MoO<sub>3</sub>, т.е. являются малоактивными и среднеселективными по акролеину контактами ( $S = 60\text{--}85\%$ ). Изменение состава катализатора от 10 до 90 ат. % практически не влияет на каталитические свойства. При окислении пропилена фазовый состав катализатора представляет собой смесь MoO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и одного или двух молибдатов сурьмы. В реакции окисления изобутилена [2] эта система имеет более высокую активность и меньшую селективность (60–65%), по сравнению с реакцией окисления пропилена. Изучение фазового состава катализатора после окисления изобутилена показало, что активность проявляет нормальный молибдат сурьмы Sb<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Оптимальным по составу является катализатор с атомным соотношением Sb : Mo = 2 : 3. На кривой активность–состав катализатора существует и другой максимум при содержании в катализаторе 90 ат. % Sb. В этом случае повышенная активность катализатора связана с образованием твердого раствора MoO<sub>3</sub> в Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [2].

Влияние различных добавок на активность и селективность системы Sb : Mo (2 : 3) в реакции окисления изобутилена изучено в работе [2]. Установлено, что трехкомпонентные катализаторы, которые содержат металлы переменной валентности (Cu, Co, Ni, Bi) и некоторые кислотные оксиды (Cr, Mn, V, Sn), активнее и селективнее исходного катализатора. Влияние добавок и промоторов на каталитические свойства системы с соотношением Sb : Mo = 9 : 1 не исследовано. Поэтому целесообразно было изучить эту систему.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили и исследовали по методике, приведенной в [2]. В реактор загружали оди-

наковую по общей поверхности для данной серии навеску катализатора. Для сохранения постоянного времени контакта к навеске катализатора прибавляли кварцевое стекло до постоянного объема (10 см<sup>3</sup>). Анализ исходных газовых смесей и продуктов реакции выполняли хроматографическим методом. Анализ газообразных продуктов проводили на детекторе-катарометре. На первой колонке, длиной 3 м и заполненной эфиром *n*-масляной кислоты и триэтиленгликоля, нанесенным на трепел Зикеевского карьера (20 мас. %), отделяли воздух от углекислого газа и углеводородов. На другой колонке, длиной 2 м и заполненной молекулярными ситами NaX, разделяли кислород, азот, CO. Жидкие продукты анализировали на пламенно-ионизационном детекторе. Для разделения продуктов использовали колонку длиной 1.5 м, заполненную полисорбом-1.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований каталитических свойств системы Sb : Mo = 9 : 1 в реакции окисления изобутилена приведены в табл. 1. Видно, что этот катализатор является контактом средней активности и селективности. Максимальная селективность по метакролеину (74.3%) получена при 673 К, а конверсия по изобутилену – при максимальной температуре (733 К) и объеме загруженного катализатора 3.8 см<sup>3</sup> (общая поверхность 8.4 м<sup>2</sup>) составляет всего 46.9%. В этих условиях селективность по метакролеину составляет 63.4%. Видно, что селективность существенно уменьшается с увеличением температуры реакции, особенно при повышенном времени контакта (большом объеме катализатора). Снижение селективности происходит в основном за счет увеличения выхода продуктов глубокого окисления. С увеличением объема загруженного ката-

**Таблица 1.** Каталитические свойства системы Sb : Mo = 9 : 1 в реакции окисления изобутилена

$V, \text{см}^3$	$T, \text{К}$	$\alpha$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$
3.8	673	20.0	9.0	71.5	15.8	2.6	1.1
3.8	703	36.4	4.8	68.5	15.7	9.5	1.5
3.8	733	46.9	3.8	63.4	19.1	12.9	0.8
1.9	673	13.7	6.2	74.3	12.5	4.5	2.5
1.9	703	22.0	4.1	72.7	14.7	6.4	2.1
1.9	733	37.3	2.6	71.9	16.7	6.8	2.0

Примечание. Расход газа на входе в реактор ( $\text{см}^3/\text{с}$ ): изобутилен – 0.14, воздух – 2.78; удельная поверхность катализатора  $s_{\text{уд}} = 1.47 \text{ м}^2/\text{г}$ ; насыпная плотность катализатора  $1.5 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Обозначения:  $V$  – объем катализатора;  $T$  – температура реакции окисления изобутилена до метакролеина;  $\alpha$  – конверсия, %;  $S_1, S_2, S_3, S_4$  и  $S_5$  – селективность по кислотам, метакролеину,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и другим альдегидам соответственно, %.

**Таблица 2.** Влияние добавок фосфора на каталитические свойства системы Sb : Mo = 9 : 1 в реакции окисления изобутилена

Sb : Mo : P	$s_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V, \text{см}^3$	$T, \text{К}$	$\alpha, \%$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$
9 : 1 : 0.1	1.8	3.1	703	33.2	4.8	65.9	20.6	7.4	1.4
		3.1	733	53.8	4.7	66.8	18.2	9.2	1.2
		1.5	703	17.3	4.3	68.5	21.4	4.6	1.2
		1.5	733	31.3	4.0	68.2	18.9	7.8	1.1
9 : 1 : 0.25	1.5	3.7	703	42.3	5.3	65.5	20.5	7.9	0.8
		3.7	733	65.6	4.6	72.0	20.5	2.5	0.4
		1.8	703	23.0	4.5	68.9	20.1	5.0	1.5
		1.8	733	38.5	4.2	66.8	17.2	10.9	0.9
9 : 1 : 0.5	0.4	13.6	703	61.0	6.1	60.5	22.6	9.1	1.7
		13.6	733	81.8	5.1	60.6	21.4	11.9	1.0
		6.8	703	31.5	6.0	66.2	20.3	5.8	1.7
		6.8	733	50.5	5.2	68.8	17.8	7.6	0.6
9 : 1 : 1.0	1.0	5.6	703	72.0	6.0	70.9	16.0	6.2	0.9
		5.6	733	87.0	5.0	70.2	16.3	8.0	0.5
		2.8	703	40.6	4.6	75.8	15.0	3.6	1.0
		2.8	733	60.6	4.0	76.0	13.4	6.0	0.6

Примечание см. табл. 1.

лизатора увеличивается также выход кислот. Это свидетельствует о том, что полученный метакролеин доокисляется на указанном катализаторе.

Изучено влияние добавок фосфора на каталитические свойства исследованного катализатора, так как согласно [2], небольшие добавки фосфора увеличивают селективность парциального окисления олефинов на некоторых оксидных катализаторах (Bi–Mo–O, V–Mo–O). Приготовлены и исследованы катализаторы с содержанием фосфора Sb/P = 0.1, 0.25, 0.5, 1.0. Состав катализаторов, их удельная поверхность и каталитические свойства приведены в табл. 2. Видно, что небольшие добавки фосфора (1–2.5 ат. %) практически не влияют на каталитические свойства исходного

контакта. Дальнейшее увеличение концентрации добавки (5 ат. %) увеличивает активность катализатора. Степень превращения изобутилена при 733 К увеличивается от 46.9% на исходном катализаторе (табл. 1) до 81.8% – на промотированном контакте (табл. 2). Селективность процесса по метакролеину при этом несколько уменьшается (от 63.4 до 60.6%). Более высокую селективность получили на катализаторе с соотношением Sb/P = 9 : 1. Этот состав катализатора является оптимальным в исследованной серии. Он имеет наиболее высокую активность – максимальная конверсия (87.0%) получена при 733 К и объеме катализатора  $5.6 \text{ см}^3$ . Селективность по метакролеину в этих условиях составляет 70.2%. Максимальная селективность по метакролеину (76.0%)

**Таблица 3.** Влияние добавок калия на каталитические свойства систем Sb : Mo : O и Sb : Mo : P : O в реакции окисления изобутилена

V, см <sup>3</sup>	T, К	α, %	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>
Sb : Mo : K = 9 : 1 : 0.1 (1.4)							
4.0	703	15.2	5.6	75.8	14.2	2.8	1.6
4.0	733	18.7	3.6	77.6	14.3	3.8	0.7
2.0	703	9.2	4.1	78.8	15.2	—	1.9
2.0	733	12.6	5.1	80.2	13.4	—	1.3
Sb : Mo : K = 9 : 1 : 0.25 (1.1)							
5.1	703	15.9	4.4	77.4	10.2	7.2	0.8
5.1	733	23.3	4.7	79.9	8.8	6.0	0.6
2.5	703	12.6	4.3	87.8	6.4	—	1.0
2.5	733	14.5	5.4	78.3	7.9	7.4	1.1
Sb : Mo : K = 9 : 1 : 0.5 (0.7)							
8.2	703	11.1	3.4	93.2	1.9	—	1.5
8.2	733	14.0	2.3	91.8	4.0	—	1.9
4.1	703	7.3	4.5	90.0	3.3	—	2.2
4.1	733	9.7	3.7	90.6	4.5	—	1.2
Sb : Mo : P : K = 9 : 1 : 1 : 0.5 (2.5)							
2.2	703	4.6	8.1	75.4	13.6	—	2.9
2.2	733	7.2	12.7	74.0	11.7	—	1.6
1.1	703	4.6	4.6	78.5	12.5	—	4.4
1.1	733	6.5	5.8	80.2	11.6	—	2.4
Sb : Mo : P : K = 9 : 1 : 1 : 1.0 (1.8)							
3.1	703	5.4	10.0	71.8	14.5	—	3.7
3.1	733	7.6	5.4	80.7	9.8	—	4.1
1.5	703	4.2	4.6	76.4	13.5	—	5.5
1.5	733	5.5	6.9	75.1	12.8	—	5.2

Примечание. В скобках указаны значения  $s_{уд}$ , м<sup>2</sup>/г; остальные условия см. табл. 1.

получена при меньшем (в 2 раза) времени контакта и такой же температуре процесса. Увеличение селективности происходит за счет снижения выхода кислот и CO<sub>2</sub>. Максимальный выход метакролеина (61%) на пропущенный изобутилен получен на этом катализаторе, и он в 2 раза выше, чем на исходном.

Известно, что для подавления реакций глубокого окисления в состав оксидных контактов часто вводят щелочные или щелочно-земельные добавки, которые, очевидно, блокируют кислотные центры поверхности катализатора. Мы изучили влияние добавок калия к каталитическим системам Sb–Mo–O и Sb–Mo–P–O оптимального состава на их каталитические свойства в реакции окисления изобутилена. Приготовлено и исследовано пять катализаторов этой серии. Их состав, удель-

**Таблица 4.** Влияние добавок магния на каталитические свойства системы Sb : Mo : P : O в реакции окисления изобутилена

V, см <sup>3</sup>	T, К	α, %	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>
Sb : Mo : P = 9 : 1 : 1.0 (1.0)							
5.6	703	72.0	6.0	70.9	16.0	6.2	0.9
5.6	733	87.0	5.0	70.2	16.3	8.0	0.5
2.8	703	40.6	4.6	75.8	15.0	3.6	1.0
2.8	733	60.6	4.0	76.0	13.4	6.0	0.6
Sb : Mo : P : Mg = 9 : 1 : 1 : 0.1 (3.4)							
1.7	703	18.4	4.2	75.6	11.4	4.4	4.4
1.7	733	45.0	4.4	78.9	9.3	5.0	2.4
0.9	703	18.0	4.5	82.3	8.4	3.4	1.4
0.9	733	28.1	3.0	83.6	8.7	3.6	1.1
Sb : Mo : P : Mg = 9 : 1 : 1 : 0.25 (3.0)							
1.9	673	16.2	5.5	79.0	9.0	4.8	1.7
1.9	703	24.9	4.2	80.2	10.4	4.2	1.0
1.9	733	37.2	3.6	77.2	12.1	6.2	0.9
0.9	673	9.8	6.2	78.8	11.6	—	3.4
0.9	703	16.2	5.0	81.5	8.8	3.1	1.6
0.9	733	27.3	3.6	78.5	10.1	6.7	1.2
Sb : Mo : P : Mg = 9 : 1 : 1 : 0.5 (4.2)							
1.3	703	16.7	5.0	75.1	14.4	4.4	1.1
1.3	733	22.5	6.6	76.9	13.9	1.2	1.4
0.7	703	8.8	8.3	72.8	17.0	—	1.9
0.7	733	14.3	5.1	74.5	13.8	4.3	2.3
Sb : Mo : P : Mg = 9 : 1 : 1 : 1.0 (4.2)							
1.3	703	18.8	4.7	78.1	14.3	1.0	1.9
1.3	733	27.9	4.3	80.1	11.3	1.7	2.6
0.7	703	9.1	5.5	74.5	16.2	1.9	1.9
0.7	733	16.7	5.8	77.1	13.6	1.7	1.8

Примечание см. табл. 3.

ная поверхность и каталитические свойства приведены в табл. 3.

Из полученных результатов видно, что добавки калия снижают активность катализатора. Очевидно, введенный калий блокирует не только центры глубокого, но и парциального окисления. Особенно сильно блокируются центры образования CO. На некоторых контактах, содержащих фосфор и калий, в этих условиях практически не образуется CO. Очевидно, калий блокирует, в первую очередь, кислотные центры, на которых происходят деструкция и разложение метакролеина, так как основное количество CO образуется в результате деструкции метакролеина. При этом калий блокирует одновременно и центры селективного окисления. Активность Sb–Mo–P–O-катализатора с добавкой калия уменьшается при-

**Таблица 5.** Каталитические свойства систем Sb : Мо : Р : Fe : О с различным содержанием железа в реакции окисления изобутилена

Sb : Мо : Р : Fe	$s_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	V, см <sup>3</sup>	T, К	$\alpha$ , %	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>
9 : 1 : 1 : 0.1	3.8	1.53	703	22.1	5.0	75.2	16.1	2.7	1.0
		1.53	733	38.8	4.7	73.2	16.7	4.8	0.6
		0.73	673	9.1	10.8	66.2	19.8	1.2	2.0
		0.73	703	16.5	5.6	76.9	15.0	1.4	1.1
9 : 1 : 1 : 0.25	3.6	1.53	703	26.0	5.1	78.6	12.5	3.0	0.8
		1.53	733	42.2	4.7	75.0	14.2	5.4	0.7
		0.77	703	17.2	5.1	79.3	9.4	4.9	1.3
		0.77	733	19.9	6.1	65.4	14.3	13.4	0.8
9 : 1 : 1 : 0.5	2.4	2.3	703	17.3	3.8	81.7	8.6	5.3	0.6
		2.3	733	31.3	4.0	80.6	7.6	7.1	0.7
		1.2	703	13.2	3.9	84.4	7.2	3.0	1.5
		1.2	733	23.7	5.2	77.7	8.8	7.4	0.9
9 : 1 : 1 : 1.0	4.9	1.2	703	19.5	4.1	78.7	9.5	6.6	1.1
		1.2	733	24.5	2.9	79.8	9.8	6.8	0.7
		0.6	703	9.5	9.6	75.6	11.5	2.1	1.2
		0.6	733	13.6	7.0	79.4	10.3	2.1	1.2
9 : 1 : 1 : 3.0	13.9	0.4	703	11.7	7.5	73.4	13.4	4.9	0.8
		0.4	733	17.3	5.1	71.6	13.8	8.8	0.7
		0.2	703	5.0	7.3	70.9	19.4	—	2.4
		0.2	733	8.3	5.4	73.2	17.0	2.8	1.6

Примечание см. табл. 1.

близительно на порядок по сравнению с исходным контактом.

Наиболее высокая селективность по метакролеину получена на катализаторе состава Sb : Мо : К = 9 : 1 : 0.5, которая при 703 К и объеме загруженного катализатора 8.2 см<sup>3</sup> составляет 93.2%. Наличие двух промоторов Р и К ухудшает свойства контакта по сравнению с катализатором, который содержит только К. Наличие двух промоторов увеличивает выход CO<sub>2</sub>, за счет чего уменьшается селективность по метакролеину.

Также изучено влияние щелочно-земельного катиона Mg на каталитические свойства Sb–Мо–Р–О-системы оптимального состава (Sb : Мо : Р = 9 : 1 : 1). Приготовлены и исследованы катализаторы с атомным соотношением Sb : Mg = 9 : 0.1; 9 : 0.25; 9 : 0.5; 9 : 1. Составы катализаторов, их удельная поверхность и каталитические свойства в реакции окисления изобутилена приведены в табл. 4. Видно, что добавки Mg к исходному катализатору увеличивают его удельную поверхность, а небольшие добавки (1–2.5 ат. %) и селективность по метакролеину. Дальнейшее повышение концентрации Mg до соотношения Sb : Mg = 9 : 0.5 и 9 : 1 практически не влияет на селективность катализаторов по метакролеину.

Однако добавки Mg как и в случае влияния добавок К, сильно понижают активность катализатора. Степень превращения изобутилена даже на катализаторе с минимальной добавкой Mg (1 ат. %) понижается в ~2 раза.

Таким образом, Mg как и К блокирует не только центры глубокого окисления, но и центры частичного окисления изобутилена. Лучшим по селективности по метакролеину из изученных катализаторов является контакт, который содержит 1–2 ат. % Mg. Максимальная селективность по метакролеину (83.6%) получена на этом катализаторе, а степень превращения изобутилена при максимальной температуре (733 К) исследованных составляет 45%.

Для магнийсодержащих катализаторов характерно увеличение селективности с ростом температуры процесса. Такую закономерность можно объяснить более высокой энергией активации реакции образования метакролеина по сравнению с реакциями образования побочных продуктов. Так как увеличение селективности в основном происходит за счет снижения выхода CO<sub>2</sub>, можно допустить, что реакция образования CO<sub>2</sub> имеет более низкий температурный коэффициент по сравнению с реакцией образования метакролеи-

на. Хроматографический анализ продуктов реакции показал, что на всех изученных катализаторах основным побочным карбонильным продуктом окисления является ацетон, выход которого особенно заметен при низких температурах исследований.

В работе [2] показано, что с повышением температуры реакции ацетон окисляется в уксусную кислоту с большой скоростью, превышающей скорость его образования из метакролеина. Поэтому, как видно из табл. 1–4, концентрация ацетона в продуктах реакции уменьшается с увеличением температуры реакции.

Изучено также влияние добавок железа на каталитические свойства  $Sb-Mo-P-O$ -системы в реакции окисления изобутилена. Приготовлены и исследованы пять образцов катализатора с разным содержанием атомов железа. Составы катализаторов, их удельная поверхность и каталитические свойства приведены в табл. 5. Видно, что добавки железа увеличивают удельную поверхность контакта, которая возрастает по мере увеличения концентрации добавки. Анализ каталитических свойств контактов (табл. 5) показывает, что максимальную селективность по метакролеину имеет

катализатор с соотношением  $Sb : Fe = 9 : 0.5$ . Дальнейшее увеличение концентрации железа ведет к уменьшению селективности. Понижается при этом и активность контакта. На лучшем катализаторе данной серии ( $Sb : Fe = 9 : 0.5$ ) при 733 К и объеме загруженного катализатора  $2.4 \text{ см}^3$  степень превращения изобутилена составляет в условиях эксперимента 31.3%. При добавлении оксида железа к системе  $Sb-Mo-O$  могут образовываться соли молибденовой и сурьмяной кислот. С молибденом возможно образование нормального молибдата железа ( $Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3$ ), а с оксидом сурьмы —  $Fe_2SbO_4$ . Очевидно, эти соединения неактивны в реакции окисления изобутилена до метакролеина.

Таким образом, из всех изученных катализаторов лучшие каталитические свойства по выходу метакролеина имеет система  $Sb : Mo : P = 9 : 1 : 1$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазукин В.И. Исследование сложных оксидных катализаторов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИФХ АН УССР, 1966. 18 с.
2. Жизневский В.М. Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МХТИ, 1982. 36 с.



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11+541.133

### КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ИОНА АНИЛИНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 1999 г. А. А. Силков

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт геохимии, Иркутск

Поступила в редакцию 26.02.98 г.

Исследована электропроводность разбавленных водных растворов солянокислого анилина в интервале температур от 18 до 75°C и концентраций от 0.001 до 0.01 моль/л. По уравнению электропроводности для растворов соли  $\text{ВН}^+$ -кислоты вычислены значения предельной электропроводности соли ( $\Lambda^0$ ), константы диссоциации иона анилинния ( $K_A$ ) и параметра наибольшего сближения ионов ( $R$ ). Рассчитана предельная электропроводность иона анилинния ( $\lambda^0$ ), температурная зависимость которой хорошо описывается уравнением:  $\lg \lambda^0 = 1.4860 - 0.9273 \lg \eta$ , где  $\eta$  – вязкость воды (в  $10^{-3} \text{Н с м}^{-2}$ ). Температурная зависимость  $pK_A$  аппроксимирована уравнением:  $pK_A = 1258.9814 - 32509.65/T - 219.414 \ln T + 0.35147T$ , где  $T$  – температура, из которого вычислены термодинамические характеристики реакции диссоциации иона анилинния в воде. Проведено сравнение полученных результатов с другими опубликованными данными, и показана применимость кондуктометрического метода для точного определения констант диссоциации одноосновных  $\text{ВН}^+$ -кислот.

В [1] были предложены уравнения, описывающие электропроводность разбавленных растворов соли  $\text{ВН}^+$ -кислоты, с помощью которых можно сравнительно просто определять константу диссоциации ( $K_A$ ) такой кислоты и предельную электропроводность соли ( $\Lambda^0$ ), а также относительные ошибки в их значениях. Для экспериментальной проверки этих уравнений были использованы данные [2] по электропроводности разбавленных водных растворов некоторых гидрохлоридов ароматических аминов, имевшие невысокую точность (>0.5%), хотя значения неустранимой систематической относительной погрешности измерения ( $\delta_m$ ) и относительной ошибки воспроизводимости ( $\delta_r$ ) для лучших кондуктометрических данных составляют 0.01–0.02%. Очевидно, что, чем выше точность данных в выбранных точках регрессионного плана, тем точнее можно определить параметры регрессии. Отсутствие точных данных не позволяет оценить возможности кондуктометрического метода определения констант диссоциации слабых  $\text{ВН}^+$ -кислот. Поэтому для более тщательной проверки полученных уравнений и отладки методики исследований при повышенных температурах была изучена электропроводность разбавленных растворов солянокислого анилина как модельной системы, поскольку константы диссоциации и термодинамические параметры диссоциации иона анилинния в воде как  $\text{ВН}^+$ -кислоты определялись различными методами [3–18] в интервале температур от 15 до 50°C.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов солянокислого анилина использовали реактив марки “ч”, трижды перекристаллизовывавшийся из горячих насыщенных водных растворов, охлажденных до 10°C. С целью уменьшения потерь при промывании кристаллов получаемой соли их промывали охлажденным ацетоном, в котором растворимость этой соли, как было установлено, значительно ниже, чем в воде и алифатических спиртах. Конечный продукт в виде прозрачно-белых игольчатых кристаллов сушили при 100°C, охлаждали и хранили в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Разбавленные растворы солянокислого анилина готовили объемно-весовым способом в калиброванных мерных колбах на 250 мл при 25°C из исходного 0.021972 моляльного раствора и тридистиллята, имевшего величину фоновой удельной электропроводности при этой температуре, равную  $1.3 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Для перевода моляльной шкалы концентрации ( $m$ ) в молярную ( $c$ ), которая используется для вычисления эквивалентной электропроводности растворов электролитов ( $\Lambda$ ), необходимо знание плотности приготовленных растворов. Так как в справочной литературе такие данные отсутствуют, пикнометрическим методом была определена плотность пяти более концентрированных растворов солянокислого анилина при 25°C. Значения плотностей растворов с концентрациями 0.09849, 0.19794, 0.3689, 0.4943 и 1.0030 моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$  составляли 0.9995, 1.0020, 1.0061, 1.0093 и 1.0201 г/см<sup>3</sup> соот-

**Таблица 1.** Эквивалентная электропроводность ( $\Lambda$ ,  $\text{см}^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ г-экв}^{-1}$ ) разбавленных водных растворов солянокислого анилина при различных температурах

$c^0 \times 10^3$ , моль/л	18°C	25°C	35°C	50°C	75°C
1.0845	127.6	152.0	191.2	258.2	382.6
2.1856	116.7	138.5	172.7	231.3	341.2
5.4542	106.4	125.2	155.0	204.8	297.7
10.872	99.8	117.0	144.2	189.3	273.2

ветственно. Значения относительных ошибок воспроизводимости данных не превышали  $\pm 0.02\%$ . В пределах этих ошибок и вычисленного из них коридора ошибок для значений кажущихся молярных объемов ( $\phi_V$ ), существенно расширяющегося с разбавлением, полученные экспериментальные данные по плотности водных растворов солянокислого анилина в изученном интервале концентрации описываются следующим уравнением (с теоретическим значением тангенса угла наклона прямой " $\phi_V - c^{1/2}$ "):

$$\phi_V = 102.7(\pm 0.3) + 1.867c^{1/2}.$$

Эта зависимость была использована для вычисления плотностей и молярных концентраций разбавленных растворов при 25°C [19], которые исследовались кондуктометрическим методом. Поскольку объемные концентрации растворов, в отличие от массовых, меняются с температурой, расчет их значений ( $c_t$ ) для температур, отличных от 25°C, проводился по простой формуле:

$$c_t = c^0 \rho_t / \rho^0, \quad (1)$$

где  $c^0$  – молярная концентрация раствора при 25°C,  $\rho^0$  и  $\rho_t$  – плотности воды при 25°C и температуре  $t$  соответственно [20]. В интервале температур от 0 до 100°C и концентраций  $< 0.02$  моль/л вычислительная ошибка, связанная с использованием не точной, а приближенной формулы (1), составляет менее 0.01%.

Для измерения электропроводности использовали высокотемпературные кондуктометрические ячейки с константами от 11.84 до 13.58  $\text{см}^{-1}$ , конструкция которых описана в работе [21], и цифровой мост переменного тока Е-7-8 (класс точности 0.1) с рабочей частотой 1 кГц. Кондуктометрические ячейки с исследуемыми растворами помещали в цилиндрические медные контейнеры, закрывавшиеся герметичными текстолитовыми крышками, в которых с помощью эпоксидной смолы были закреплены два токовода. Контейнеры помещали в термостат U-10, заполненный дистиллированной водой, где их термостатировали при заданной температуре в течение 3 ч (точность термостатирования составляла  $\pm 0.02$  К).

Градиенты температуры в зоне термостатирования ячейки, а также поляризационные эффекты на электродах и паразитные потери импеданса ячейки через проводящую термостатирующую жидкость практически отсутствовали, что было установлено в предварительных опытах при калибровке ячеек по стандартным растворам KCl в интервале концентраций 0.001–0.1 моль/л и виду частотных зависимостей импеданса ячеек, которые изучали с использованием мостов переменного тока Е-8-2 и Р-5016 в диапазоне от 0.2 до 50 кГц. Общая величина относительной неустраиваемой систематической погрешности измерений ( $\delta_m$ ) при этих условиях не превышала  $\pm 0.15\%$ . Такая методика позволяет одновременно проводить измерение электропроводности растворов  $n$  концентраций в  $n$  кондуктометрических ячейках при фиксированной температуре от 0 до 85°C и атмосферном давлении, а при повышенном давлении газов ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ) – в контейнере другой конструкции вплоть до 250°C вблизи линии давления насыщенного пара воды (до 150 МПа).

Значение  $n$  зависит от выбранного плана эксперимента. В данном исследовании для определения трех параметров регрессии, описывающей электропроводность разбавленных растворов  $\text{ВН}^+$ -кислоты, были выбраны четыре концентрационные точки для солянокислого анилина при 25°C: 0.0010845, 0.0021856, 0.0054542 и 0.010872 моль/л. Такой план позволяет провести проверку применимости уравнения (16) работы [1] в пределах ошибок эксперимента, хотя он не является оптимальным, а высокое значение  $\delta_m$  ограничивает возможности более точной проверки и точность вычисленных параметров. Для определения средних значений удельных электропроводностей ( $\kappa$ ) и их относительных ошибок воспроизводимости ( $\delta_r$ ) в каждой концентрационной точке плана при 25°C было поставлено шесть независимых серий экспериментов, проведенных с использованием одних и тех же растворов, заменявшихся в каждой новой серии свежими. При других температурах количество таких серий равнялось трем. Статистическая обработка показала, что полученные данные можно отнести к равноточным по величине  $\delta_r$  для всех четырех точек плана на изотермах, и что при 25°C величина  $\delta_r$ , равная  $\pm 0.07\%$ , соответствует значению минимальной интервальной ошибке измерения ( $\pm 0.5\delta_m$ ) в данном эксперименте. При других температурах величина  $\delta_r$  составляла  $\pm 0.12\%$  ниже 35°C, возрастая до  $\pm 0.2\%$  при 75°C. Учитывая, что растворы солянокислого анилина имеют кислотный характер, значения  $\Lambda$  вычисляли из удельной электропроводности без поправки на фоновую электропроводность воды. Средние значения  $\Lambda$  для четырех разбавленных растворов солянокислого анилина, полученные в области температур от 18 до 75°C, приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные были использованы для проверки применимости уравнения электропроводности разбавленных растворов соли  $\text{ВН}^+$ -кислоты (16), приведенного в работе [1], и расчета его параметров:  $K_A$ ,  $\Lambda^0$  и расстояния наибольшего сближения ионов солянокислого анилина ( $R$ ) с использованием значений теоретических коэффициентов уравнения Робинсона–Стокса [22]. Сначала с использованием метода сканирования параметров [23] и наиболее точных кондуктометрических данных, полученных при 25°C, была определена величина параметра  $R$ , равная, как показали расчеты,  $0,40 \pm 0,02$  нм. Это значение использовалось для вычисления регрессора  $X$  и вспомогательной функции  $\Lambda^1$  и при других температурах с учетом того, что более точное значение и температурную зависимость параметра  $R$  можно определить только при наличии более точных данных ( $\delta_r < 0,02\%$ ). Согласно уравнению (16) из [1], преобразованные функции электропроводности  $\Lambda^1$  и  $\Lambda_{\text{cor}}$  должны линейно зависеть от регрессора вида  $c^{-1/2}$ . Такие зависимости действительно наблюдаются в изученном интервале концентраций и температур, и значение коэффициента корреляции, определенного методом регрессионного анализа, составляет 0,998–0,999. Параметры прямых линий ( $\Lambda_2 c^{-1/2}$ ) и значения  $\Lambda^0$  и  $K_A$  рассчитывались из них методом последовательных приближений, уточняющих значения функции  $\Lambda_{\text{cor}}$  на каждом новом шаге приближения, и МНК с минимизацией величины относительной дисперсии аппроксимации ( $\delta_A$ ), поскольку данные были равноточными по величине относительной ошибки воспроизводимости для всех концентрационных точек плана эксперимента:

$$\delta_{A^2}^2 = \sum_{i=1}^4 (1 - \Lambda_{2,i}^* / \Lambda_{2,i})^2 / (4 - N), \quad (2)$$

где  $\Lambda_{2,i}$  и  $\Lambda_{2,i}^*$  – экспериментальные и вычисленные значения функции  $\Lambda_{\text{cor}}$  в  $i$  концентрационных точках соответственно, а  $N$  – число определяемых параметров регрессии. Для 25°C значение  $N = 3$ , для других температур  $N = 2$ , поскольку при наличии информации об ошибках воспроизводимости данных в точках регрессионного плана, число степеней свободы (знаменатель в выражении (2)) увеличивается на единицу [24]. Точные значения  $\Lambda^0(\text{HCl})$  при различных температурах, необходимые для вычисления значений  $\Delta\Lambda^0$  и  $K_A$ , были взяты из работы [25]. Значения вычисленных параметров  $pK_A$  (молярная шкала  $K_A$ ),  $\Lambda^0$  и их вариаций ( $\pm s$ ), а также значения  $\lambda^0$  иона анилина, определенные с использованием известных величин  $\lambda^0(\text{Cl}^-)$  [20, 26], приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Расчетные параметры уравнения электропроводности разбавленных водных растворов солянокислого анилина ( $\Lambda^0$  и  $\lambda^0$  – в  $\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$ )

$t, ^\circ\text{C}$	$pK_A \pm s$	$\Lambda^0 \pm s$	$\lambda^0$
18	$4,733 \pm 0,005$	$95,24 \pm 0,11$	29,24
25	$4,599 \pm 0,004$	$110,44 \pm 0,08$	34,09
35	$4,415 \pm 0,005$	$133,81 \pm 0,16$	41,55
50	$4,154 \pm 0,006$	$171,0 \pm 0,3$	53,4
75	$3,815 \pm 0,009$	$238,3 \pm 0,5$	75,5

Полученные данные были использованы для нахождения лучших температурных зависимостей  $\lambda^0$  и  $pK_A$  методом регрессионного анализа. Было установлено, что зависимость функции  $\lg \lambda^0$  от регрессора  $1/T$  нелинейна в изученном интервале температур, но она аппроксимируется в пределах экспериментальных ошибок уравнением Джонстона [27], которое описывает связь между предельными электропроводностями электролитов и вязкостью растворителя ( $\eta$ ):

$$\lg \lambda^0 = A - k \lg \eta. \quad (3)$$

Вычисленные значения коэффициентов этого уравнения  $A$  и  $k$  для иона анилина равны  $1,486 \pm 0,001$  и  $0,9273 \pm 0,0015$  соответственно, если размерность  $\lambda^0$  выражена в  $\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{г-экв}^{-1}$ , а вязкости – в сантипуазах ( $10^{-3} \text{Н с м}^{-2}$ ) [21].

Регрессионный анализ температурной зависимости  $pK_A$  ( $pK_A = -\lg K_A$ ) показал, что она адекватно описывается уравнением, которое предполагает линейную связь между теплоемкостью реакции диссоциации ( $\Delta C_p$ ) и  $T$ . Для процесса диссоциации иона анилина в воде эта зависимость имеет следующий вид:

$$pK_A = 1258,9814 - 32509,65/T - 219,414 \ln T + 0,35147T. \quad (4)$$

Значения термодинамических функций при температуре 298,15 К, вычисленные из коэффициентов этого уравнения, приведены в табл. 3. Зависимость  $\Delta C_p$  от  $T$  описывается уравнением:  $\Delta C_p = (4201,1 - 13,460 T) \text{ Дж}/(\text{моль К})$ .

В ряду группы ароматических аминов реакция диссоциации иона анилина в воде (и в водно-спиртовых растворах) как  $\text{ВН}^+$ -кислоты изучена наиболее полно и различными физико-химическими методами. Чтобы оценить возможности и точность кондуктометрического метода определения термодинамических характеристик реакций такого типа (или реакций гидролиза солей слабых оснований) можно сравнить результаты, полученные разными исследователями. Значения  $pK_A$  при стандартной температуре 298,15 К, определенные

**Таблица 3.** Значения термодинамических функций реакции диссоциации иона анилина по данным разных исследователей

Метод	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta G_{298.15}^\circ, \text{кДж/моль}$	$\Delta H_{298.15}^\circ, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_{298.15}^\circ, \text{Дж/(моль К)}$	Ссылка
1	14.8–34.9	$26.24 \pm 0.02$	$29.74 \pm 0.20$	$11.7 \pm 0.7$	[6]
1	15–45	$26.29 \pm 0.08$	$30.26 \pm 0.80$	$13.3 \pm 2.5$	[17]
2	20–40	$26.32 \pm 0.06$	$27.3 \pm 0.6$	$3.2 \pm 2.1$	[12]
2	10–50	$26.24 \pm 0.01$	$30.89 \pm 0.08$	$15.6 \pm 0.3$	[16]
3	25		$28.2 \pm 0.4$		[9]
3	25	(26.25)	$30.31 \pm 0.4$	$13.8 \pm 1.3$	[15]
4	15–35	$26.32 \pm 0.16$	24.9	-7.1	[14]
5	18–75	$26.25 \pm 0.02$	$31.88 \pm 0.84$	$18.8 \pm 3.3$	

Обозначения методов: 1 – рН-метрия, 2 – спектрофотометрия, 3 – калориметрия (в скобках указано принятое значение  $\Delta G_{298.15}^\circ$  для вычисления энтропии), 4 – метод экстракции, 5 – кондуктометрия (данные авторов).

рН-метрическим методом, составляют: 4.62 [3], 4.70 [4],  $4.596 \pm 0.002$  [6],  $4.62 \pm 0.02$ ,  $4.56 \pm 0.02$  [13],  $4.615 \pm 0.010$  [17],  $4.60 \pm 0.01$  [18]; спектрофотометрическим –  $4.59 \pm 0.02$  [5],  $4.61 \pm 0.02$  [7],  $4.60 \pm 0.01$  [11],  $4.61 \pm 0.01$  [12],  $4.596 \pm 0.002$  [16]; кондуктометрическим – 4.62 [8]. Наше значение  $pK_A$  (табл. 2) хорошо согласуется с лучшими значениями, вычисленными на основе потенциометрических [6] и спектрофотометрических [16] данных. В табл. 3 приведены значения стандартных термодинамических функций реакции диссоциации иона анилина, определенные различными методами. Как видно из табл. 3, наше значение  $\Delta H_{298.15}^\circ$  вполне согласуется (различие не превышает 5%) с калориметрическими [15], потенциометрическими [6, 17] и лучшими спектрофотометрическими данными [16], полученными в более узком интервале температур. Как показал анализ температурных зависимостей  $pK_A$ , данные [6], [16] и [17] совместимы с нашими, и общая статистическая обработка этой выборки данных позволяет уточнить значения термодинамических функций для реакции диссоциации иона анилина в воде, хотя и эксперимент, проведенный при более высоких температурах, тоже позволяет решить эту проблему.

Сравнение результатов, полученных разными методами, показывает, что кондуктометрический метод позволяет получать точные и достоверные термодинамические данные для реакций диссоциации 1 : 1-валентных  $\text{ВН}^+$ -кислот в широком интервале температур при минимальном количестве концентрационных точек. При увеличении точности кондуктометрических данных до  $\pm 0.02\%$  возможно определение наиболее точных значений констант диссоциации по сравнению с вычисленными из потенциометрических и спектрофотометрических данных. Используя методы планирования регрессионного эксперимента и

интервального оценивания параметров [1, 28], затраты времени на проведение кондуктометрических исследований и обработку полученных результатов можно существенно сократить. Кондуктометрический эксперимент по определению констант диссоциации одноосновных  $\text{ВН}^+$ -кислот в воде можно свести к двухточечному при известном значении параметра  $R$  (или среднем значении  $0.41 \pm 0.04$  нм) и известных ошибках измерения и воспроизводимости значений  $\Lambda$  в обеих концентрационных точках. Такой эксперимент с планом концентраций [0.001, 0.015 н.] является оптимальным для нахождения значений  $pK_A < 5$ , а с планом [0.0001, 0.015 н.] – значений  $pK_A$ , лежащих в диапазоне от 5 до 7. Наличие устойчивой корреляции между  $\lg \lambda^0$  и  $\lg \eta$  в широком интервале температур и давлений [27, 29] позволяет применять и одноточечные планы при определении  $K_A$  для  $\text{ВН}^+$ -кислот и констант гидролиза солей слабых одноосновных оснований при повышенных температурах, используя экстраполированные значения  $\Lambda^0$ . Кондуктометрический метод, по-видимому, позволяет изучать и более сложные равновесия в водных растворах, например, реакции гидролиза 2 : 1- и 3 : 1-электролитов при различных температурах и давлениях, представляющие интерес с точки зрения физической химии гидротермальных процессов, однако, решение этой задачи тесно связано с проблемой определения предельных электропроводностей комплексных ионов (в частности, гидросокомплексных), которая пока не решена ни экспериментально, ни теоретически.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Силков А.А. // Журн. физ. химии. В печати.
2. Bredig G. // Z. phys. Chem. 1894. В.13. № 2. S. 289.

3. *Hall N.F., Sprinkle M.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 9. P. 3469.
4. *Goodhue L.D., Hixon R.M.* // Ibid. 1934. V. 56. № 6. P. 1329.
5. *Flexser L.A., Hammett L.P., Dingewall A.* // Ibid. 1935. V. 57. № 11. P. 103.
6. *Pederson K.J.* // Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Math.-fys. Medd. 1937. V. 14. № 9. P. 28.
7. *Bryson A.* // Trans. Faraday Soc. 1949. V. 45. № 3. P. 257.
8. *James J.C., Knox J.G.* // Ibid. 1950. V. 46. № 3. P. 254.
9. *Zawidzki T.W., Papee H.M., Canady W.J.* // Ibid. 1959. V. 55. № 10. P. 1738.
10. *Измаилов Н.А., Можарова Т.В.* // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 7. С. 1543.
11. *Biggs A.I., Robinson R.A.* // J. Chem. Soc. 1961. № 1. P. 388.
12. *Biggs A.I.* // Ibid. 1961. № 10. P. 2572.
13. *Назарова Л.В., Аблов А.В., Дагаев В.А.* // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9. № 9. С. 2129.
14. *Aboud-Seoud A., Doheim M.* // Can. J. Chem. 1966. V. 44. № 4. P. 521.
15. *O'Hara W.F., Ko H.C., Ackerman M.N.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 8. P. 3107.
16. *Bolton P.D., Hall F.M.* // Austral. J. Chem. 1967. V. 20. № 9. P. 1797.
17. *Gandhi A.H., Patel S.R.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. № 2. P. 455.
18. *Кашик Т.В., Прокопьев Б.В., Рассолова Г.В. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 9. 1960.
19. *Рязанов М.А.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 836.
20. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя. А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.
21. *Удодов Ю.Н., Силков А.А.* Методы экспериментального исследования гидротермальных равновесий. Новосибирск: Наука, 1979. С. 36.
22. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 529.
23. *Fuoss R.M.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 5. P. 525.
24. *Хей Дж.* Введение в методы байесовского статистического вывода. М.: Финансы и статистика, 1987. 335 с.
25. *Strong L.E.* // J. Chem. Eng. Data. 1980. V. 25. № 2. P. 104.
26. *Смоляков Б.С., Веселова Г.А.* // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 6. С. 896.
27. *Jonston J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1909. V. 31. № 9. P. 1010.
28. *Федоров В.В.* Теория оптимального эксперимента. М.: Наука, 1971. 312 с.
29. *Ларионов Э.Г.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. В. 6. № 17. С. 14.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 548.56,541.183

### РАСЧЕТ ВКЛАДА РАСТВОРИТЕЛЯ В РАБОТУ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНА МЕТОДОМ ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

© 1999 г. Е. Н. Бродская, А. И. Русанов

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 30.06.98 г.

На основе метода молекулярной динамики моделированы кластеры воды, конденсирующиеся на ионах разного знака. Рассчитаны локальные профили плотности, электрического потенциала, вектора поляризации и нормального давления. Оценены значения работы образования кластера и поверхностные потенциалы на границах вакуум–жидкость и твердое ядро–жидкость. Определен линейный по заряду иона вклад в химическую работу сольватации. Показано, что в случае иона  $K^+$  в воде линейный по заряду вклад в полную работу сольватации практически отсутствует.

В работе [1] получено строгое термодинамическое выражение для химической работы сольватации иона с учетом всех возможных вкладов в нее, которое наряду с традиционным квадратичным по заряду иона членом содержит также и линейный. Для иона радиуса  $R_i$  с зарядом  $q$  химическая работа сольватации  $W_c$  записывается в виде

$$W_c = W_0 - q\Delta\phi_0 - 2\pi q^2 k / R_i^2 + q^2 / 2\epsilon R_i - q^2 / 2R_i, \quad (1)$$

где  $W_0$  – работа смачивания нейтрального атома, отличающегося от иона лишь отсутствием заряда  $q$  на нем;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость жидкости;  $k$  – коэффициент, описывающий избыточную поляризуемость среды в окрестности иона,  $\Delta\phi_0$  – скачок электрического потенциала при переходе из нейтрального атома, отвечающего данному иону, в жидкость. Наличие в уравнении (1) линейного члена  $q\Delta\phi_0$  показывает, что химическая работа сольватации зависит не только от абсолютной величины заряда и радиуса иона, но и от знака заряда иона. Насколько нам известно, это предсказание теории еще не проверялось в эксперименте.

Представляет интерес и полная работа сольватации иона

$$\Delta\Omega = W_c + q\Delta\phi = W_0 + q\Delta\phi - q\Delta\phi_0 - 2\pi q^2 k / R_i^2 + q^2 / 2\epsilon R_i - q^2 / 2R_i, \quad (2)$$

которая отличается от химической работы сольватации тривиальным слагаемым  $q\Delta\phi$ , где  $\Delta\phi$  – скачок электрического потенциала при переходе из вакуума в жидкость, играющей роль растворителя. В частности, необходимо выяснить, насколько члены  $q\Delta\phi_0$  и  $q\Delta\phi$  могут компенсировать друг друга. В отличие от макроскопических тел прямое измерение величины  $\Delta\phi_0$  в случае иона

неосуществимо. Поэтому возможность непосредственного измерения  $\Delta\phi_0$  в численном эксперименте становится особенно ценной, создавая основу для обсуждения линейных по заряду эффектов в сольватации ионов.

К сожалению, опираясь на экспериментальные данные, достаточно трудно определить роль каждого из вкладов в работу сольватации иона. Однако решение этой проблемы существенно облегчается в рамках численного эксперимента. С этой целью в данной работе методом молекулярной динамики (МД) проведены расчеты свойств микрокапель воды, содержащих в центре ион или нейтральный атом. Метод молекулярной динамики состоит в моделировании системы на основе численного решения уравнений движения молекул системы при известном межмолекулярном взаимодействии. Методика расчетов была той же самой, что и в предыдущих работах авторов [2, 3], однако в данном случае кластеры содержали большее число молекул  $N$ , равное 64, 125 или 256. Была использована ТР4Р-модель воды [4], в которой молекула воды представляется в виде жесткой конструкции с заданными значениями валентных связей и угла. Межмолекулярный потенциал в данной модели состоит из леннард-джонсовского взаимодействия атомов кислорода и кулоновского взаимодействия эффективных точечных зарядов, величина и расположение которых подбираются по величине дипольного момента молекулы воды в жидкости. Положительные заряды расположены на атомах водорода, а компенсирующий отрицательный заряд смещен на 0.15 Å от атома кислорода вдоль молекулярной оси. Потенциал взаимодействия молекул воды с центральной частицей состоит из взаимодействия атомов молекул воды с атомом центральной частицы, а в случае иона присутствует дополнительно кулоновское взаимодей-

ствии заряда иона с эффективными зарядами молекул воды.

В работе [5] был предложен потенциал взаимодействия иона  $K^+$  с молекулами ТР4Р-воды, который описывает взаимодействие нейтральных атомов функцией вида  $(\exp-n)$ . Чтобы оценить влияние величины и знака заряда на работу образования кластера, наряду с ионом  $K^+$  были рассмотрены случаи отрицательного иона  $K^-$ , нейтрального атома  $K^0$  и молекулы метана, а также искусственных ионов  $Q_1$  с зарядом  $\pm 10^{-10}$  эл. ед. СГС, отличающихся от заряда иона  $K^+$  лишь величиной кулоновского взаимодействия с водой. Молекула метана рассматривалась как один атом [6], взаимодействие которого с атомом кислорода молекулы воды описывается потенциалом Леннарда-Джонса с параметрами, полученными с помощью комбинационных правил Лорентца-Бертло из параметров для исходных компонентов.

В данной работе, как и в работах [2, 3], рассматривались локальные свойства системы в виде радиальных профилей, т.е. функций, описывающих зависимость свойства от расстояния  $r$  до центра системы. Так, рассчитывались профили плотности  $\rho(r)$ , локальной энергии  $e(r)$ , вектора поляризации  $P(r)$ , электрического потенциала  $\phi(r)$ , нормальной составляющей тензора давления Ирвинга-Кирквуда  $P_N(r)$ . Оригинальные процедуры расчета величин  $\phi(r)$  и  $P_N(r)$  предложены авторами и подробно описаны в работах [2, 3]. Помимо этого детально изучалась ориентация молекул воды относительно радиального направления в кластере с помощью пространственных функций распределения  $\rho(r, \theta)$  для вектора дипольного момента  $d$ , векторов молекул ОН и НН ( $\theta$  – угол между данным вектором и радиальным направлением). Все расчеты проводились при 300 К.

Влияние заряда на локальную структуру воды показывает рис. 1а, где приведены профили локальной плотности для кластеров с  $N = 125$ , в центре которых находятся  $K^+$ ,  $K^-$  или  $K^0$ , а также локальная плотность в кластере чистой воды, взятая из работы [7]. Во всех системах с центральной частицей на профиле локальной плотности можно различить лишь две гидратные оболочки, причем вторая оболочка едва выражена для иона  $K^-$ . Вне сольватных оболочек влияние центральной частицы на локальную плотность практически неощутимо.

Естественно, что наибольшие изменения плотности при изменении заряда происходят в первой гидратной оболочке. Положения первого максимума  $\rho(r)$  совпадают для случаев  $K^-$  и  $K^0$  и расположены на  $0.4 \text{ \AA}$  дальше, чем для  $K^+$ , приходящегося примерно на  $2.6 \text{ \AA}$ . Положение минимума  $\rho(r)$ , определяющее границу первой гидратной оболочки, изменяется в последовательности  $K^+ - K^- - K^0$  как  $3.5 - 4.0 - 4.5 \text{ \AA}$ , причем в случае  $K^-$

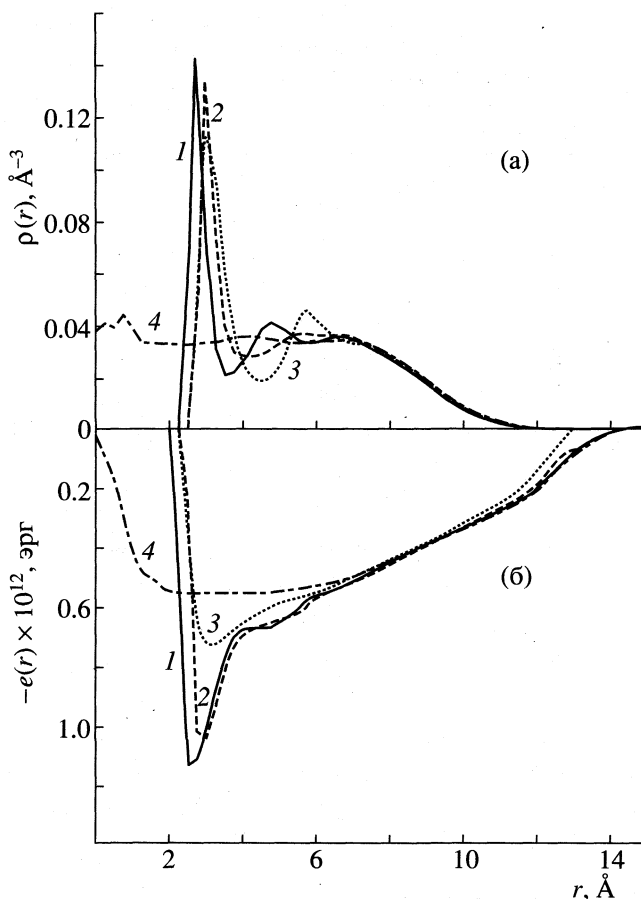


Рис. 1. Радиальные профили локальной плотности (а) и энергии (б) в кластерах с 125 молекулами воды: 1 – с ионом  $K^+$  в центре, 2 – с ионом  $K^-$  в центре, 3 – с атомом  $K^0$  в центре, 4 – чистая вода.

он значительно менее глубок, чем для  $K^+$  или  $K^0$ . Среднее число молекул, находящихся в этой области, называют первым гидратным числом  $N_1$ , которое принимает в указанной последовательности соответственно значения  $8.3 - 11.5 - 17.5$ . На этом же рисунке показана и локальная энергия на молекулу  $e(r)$  в тех же кластерах (рис. 1б). Наиболее низкие значения энергии приобретают молекулы в первой гидратной оболочке иона  $K^+$ . Во всех системах с центральной частицей в области первой гидратной оболочки энергии ниже, чем в кластере чистой воды, а далее их значения сближаются и становятся практически одинаковыми за пределами второй гидратной оболочки.

Значительно большие, чем в локальной энергии, изменения в присутствии иона происходят с локальным нормальным давлением  $P_N$ . В области первой гидратной оболочки локальное давление достигает  $2 - 3$  ГПа, а затем быстро спадает, хотя повсюду остается значительно выше, чем в кластере чистой воды. Интегрируя функцию  $P_N(r)$  по



Энергия  $E$  ( $10^{-12}$  эрг/ион) и работа образования кластера  $W$  ( $10^{-12}$  эрг/ион) как функции вида частицы и числа молекул воды  $N$  в кластере

Частица	$-E$	$W$
	$N = 64$	
$K^+$	35.13	4.43
$K^-$	35.27	4.38
–	27.71 [7]	0.62 [7]
	$N = 125$	
$K^+$	65.08	5.81
$K^-$	65.45	5.94
$+Q_1$	60.96	2.91
$-Q_1$	61.08	3.04
$K^0$	60.70	3.24
$CH_4$	57.01	1.40
–	57.50 [7]	1.50 [7]
	$N = 256$	
$K^0$	126.89	4.94
$CH_4$	125.70	4.26
$+Q_1$	126.06	4.70
$-Q_1$	126.69	4.62
–	123.14 [7]	3.15 [7]

объему системы, нетрудно получить работу конденсации кластера на центральной частице  $W$

$$W = 2\pi \int_0^{R_\beta} P_N(r) r^2 dr - 2\pi P^\beta R_\beta^3 / 3, \quad (3)$$

где  $R_\beta$  – радиус сферической оболочки, в которой помещалась система. Оболочка создавала отталкивательное поле для молекул воды и радиус ее был достаточно велик, чтобы не сказываться заметно на результатах расчета, а именно, он был в несколько раз больше радиуса эквимолекулярной поверхности.

Результаты расчета работы образования кластера для разных систем, включая данные для кластера чистой воды из работы [7], приведены в таблице. Если из величины  $W$  вычесть работу конденсации чистого кластера воды  $W^{(0)}$  (строки 5, 12 и 17 таблицы), то разность будет соответствовать вкладу в работу сольватации иона от первого, третьего и четвертого членов в уравнении (1). Для нейтральной частицы эта разность будет соответствовать работе смачивания  $W_0$ . Строго говоря, сравнение различных систем или вкладов должно производиться при одном и том же значении химического потенциала. Однако это трудно осуществить в МД-расчетах, которые, как правило, проводятся в рамках микроканонического или канонического ансамбля. При сравнении систем

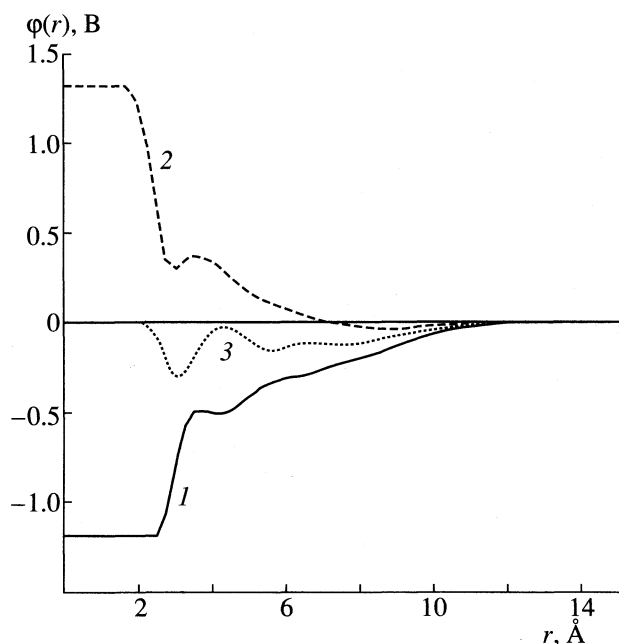
приходится предполагать, что возможное различие химических потенциалов не сказывается существенно на качественных выводах.

В таблице приведены значения работы образования для кластеров различного размера. Поскольку величина  $W$  включает лишь квадратичный по заряду ядра вклад, то очевидно, что уменьшение заряда почти в пять раз сделает этот вклад практически неразличимым для рассматриваемых систем. Поэтому разницу значений  $W$  для систем с  $Q_1$  и  $K^0$  в кластерах с  $N = 125$  можно считать оценкой погрешности данного расчета из-за влияния разных значений химических потенциалов. Для определения работы сольватации необходимо еще оценить радиус иона  $R_i$ , чтобы рассчитать величину последнего слагаемого в формуле (1). Это можно сделать на основе радиального профиля локальной плотности (рис. 1). Для иона  $K^+$  оценка радиуса иона дает величину, примерно равную 2.2 Å. Тогда величина  $q^2/2R_i$  составляет  $5.24 \times 10^{-12}$  эрг/ион для ионов с единичным элементарным зарядом. В таблице указаны также значения полной энергии  $E$  кластеров. Используя значения энергии  $E$  для кластеров с ионом и без него, можно оценить стандартную энтальпию сольватации, учитывая вклад от иона в вакууме ( $q^2/2R_i$ ). То, что эта величина почти не зависит от размера кластера, свидетельствует о том, что она достаточно хорошо может характеризовать значение стандартной энтальпии сольватации отдельного иона для объемной системы.

Чтобы определить линейный по заряду ядра вклад в работу сольватации, необходимо найти поверхностные потенциалы  $\Delta\phi$  и  $\Delta\phi_0$  на обеих границах: вакуум–жидкость ( $\Delta\phi$ ) и нейтральное ядро–жидкость ( $\Delta\phi_0$ ). В условиях компьютерного эксперимента не представляет труда найти эти величины одновременно. Для этого достаточно рассчитать локальный электрический потенциал  $\phi(r)$  по методике, изложенной в [2, 3], в системе с нейтральным ядром сольватации в жидкости. На рис. 2 и 3 представлены профили локального электрического потенциала для нескольких систем. Для удобства рассмотрения в случае ионов в величину  $\phi(r)$  не включен чисто кулоновский вклад от самого ядра, легко рассчитываемый аналитически. Из профиля  $\phi(r)$  для атома  $K^0$  следует, что электрический потенциал практически равен нулю вне кластера воды и в центральной области, занятой атомом  $K^0$ . Внутри кластера функция  $\phi(r)$  меняется сложным образом с неравномерными осцилляциями.

Наибольшая амплитуда этих осцилляций приходится на гидратные оболочки. В остальной части кластера можно выделить область ( $6 \text{ \AA} < r < 9 \text{ \AA}$ ), где достаточно умеренные осцилляции происходят вокруг некоего среднего значения, которое



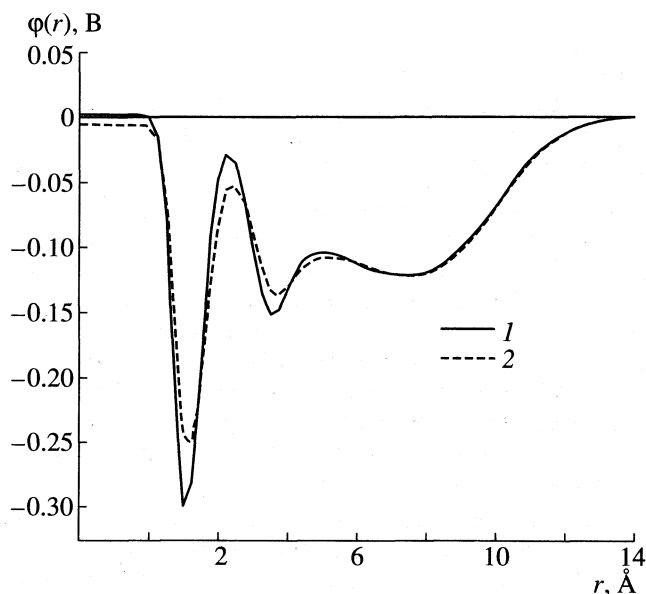


**Рис. 2.** Радиальные профили локального электрического потенциала в кластерах с 125 молекулами воды: 1 – с ионом  $K^+$  в центре, 2 – с ионом  $K^-$  в центре, 3 – с атомом  $K^0$  в центре.

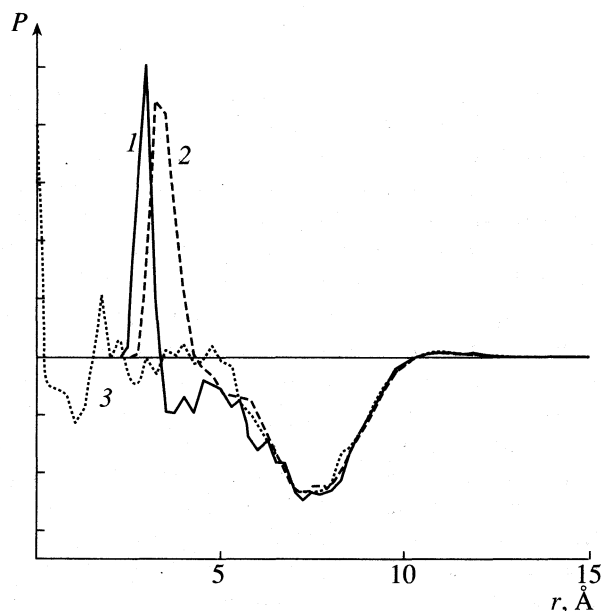
воды существует область, где их функции  $\phi(r)$  практически совпадают. Поскольку вне кластера функция  $\phi(r)$  обращается в нуль, величина  $\phi^\alpha$  определяет скачок потенциала на границе жидкость–вакуум, т.е. величину  $\Delta\phi$ . Эта величина составляет примерно  $-0.14$  В, что совпадает с данными работы [8], полученными для плоского поверхностного слоя ТПР4Р-воды. Разность величины  $\phi^\alpha$  и значения  $\phi(r)$  в центральной области дает величину  $\Delta\phi_0$ . С учетом рассчитанного значения  $\Delta\phi_0$  линейный вклад в химическую работу сольватации иона  $K^+$  оказывается равным примерно  $0.18 \times 10^{-12}$  эрг/ион, что составляет примерно 10% от общего значения.

Для  $K^0$  величины  $\Delta\phi$  и  $\Delta\phi_0$  оказываются почти одинаковыми, что означает отсутствие линейного по заряду вклада в полную работу сольватации для ионов  $K^+$  и  $K^-$ . Очевидно, что такая полная антисимметрия величин  $\Delta\phi$  и  $\Delta\phi_0$  не является обязательной для всех ионов и растворителей. Однако, по-видимому, в любом случае следует ожидать частичной компенсации обеих поверхностей относительно линейного по заряду иона вклада в работу сольватации. Так, для кластера с молекулой метана электрический потенциал в центре системы имеет небольшое отрицательное значение ( $\approx -0.03$  В). В этой системе абсолютная величина  $\Delta\phi_0$  ( $0.11$  В) несколько меньше, чем  $\Delta\phi$ , хотя разность  $\Delta\phi - \Delta\phi_0$  много меньше любого из членов разности. Если найдется ион с радиусом и ван-дер-ваальсовским взаимодействием, близким к харак-

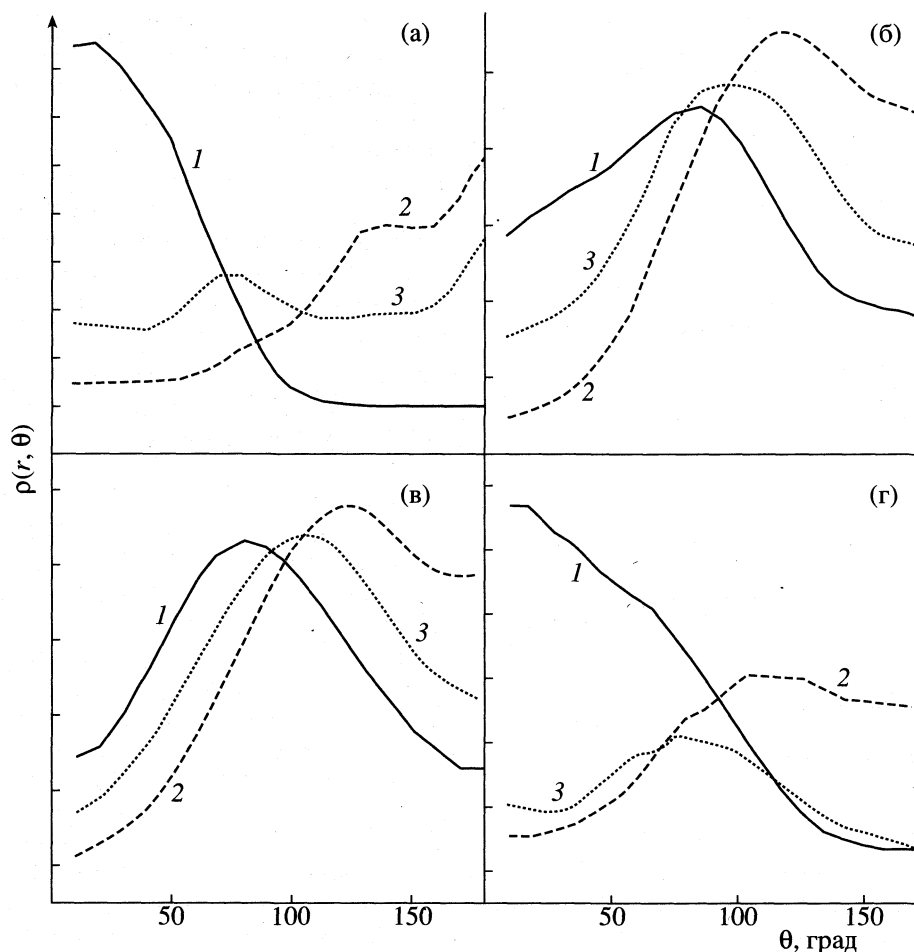
можно принять за значение электрического потенциала  $\phi^\alpha$  в жидкой фазе воды. Справедливость такого предположения подтверждается и видом функции  $\phi(r)$  для случая частиц  $CH_4$  (рис. 3). Для обеих нейтральных частиц ( $K^0$  и  $CH_4$ ) в кластере



**Рис. 3.** Радиальные профили локального электрического потенциала в кластерах с 256 молекулами воды и нейтральной частицей в центре: 1 –  $K^0$ , 2 –  $CH_4$ .



**Рис. 4.** Радиальная составляющая вектора поляризации ( $P$ ) в кластерах с 125 молекулами воды: 1 – с атомом  $K^0$  в центре, 2 – с молекулой  $CH_4$  в центре, 3 – чистая вода.



**Рис. 5.** Ориентационные функции распределения (ось ординат) для вектора дипольного момента в кластерах с 125 молекулами воды и центральной частицей: 1 –  $K^+$ , 2 –  $K^-$ , 3 –  $K^0$ ; а – первая гидратная оболочка, б –  $6.0 \text{ \AA} < r < 7.5 \text{ \AA}$ , в –  $7.5 \text{ \AA} < r < 9.0 \text{ \AA}$ , г –  $12.0 \text{ \AA} < r < 13.5 \text{ \AA}$ .

теристикам молекулы метана, то для него компенсация линейных электрических вкладов в работу сольватации будет неполной. Итак, степень компенсации будет определяться размерами иона и его некулоновским взаимодействием с растворителем, т.е. факторами, определяющими структуру воды в окрестности нейтрального атома.

Рисунок 4 демонстрирует поведение радиальной составляющей локального вектора поляризации для кластеров чистой воды и кластеров, содержащих частицы  $K^0$  и  $CH_4$ . Видно, что во внешней части кластера при  $r > 5 \text{ \AA}$  величина  $P(r)$  во всех системах практически одинакова. Существенные различия наблюдаются в области образования первой гидратной оболочки вокруг центральной частицы, где вектор поляризации принимает положительные значения. Это свидетельствует о том, что вектор дипольного момента молекулы в данной оболочке направлен преимущественно в сторону жидкой фазы, т.е. так же как и для внешней поверхности жидкость–пар. Преимущественное

направление дипольного момента легко можно определить по виду ориентационных функций распределения молекул, показанных на рис. 5 для нескольких областей в кластере.

В первой гидратной оболочке (рис. 5а) диполи  $K^+$  направлены от иона в сторону жидкости, а в случае иона  $K^-$  наоборот к иону. Вблизи  $K^0$  распределение молекул по ориентациям диполя бимодально. Большая доля молекул имеет диполи, слегка обращенные в жидкость ( $\theta \cong 75^\circ$ ), хотя наряду с ними присутствуют молекулы с диполем, обращенным к центральному атому. Этот результат согласуется с полученным ранее в [9] для другой модели воды вблизи атома Ne.

Вид распределений для векторов ОН и НН в первой гидратной оболочке свидетельствует о том, что у части молекул одна ОН-связь с атомом водорода, обращенным в сторону жидкой фазы, коллинеарна с радиальным направлением. Такое расположение молекул воды характерно и для плоской границы с паром или гидрофобной твер-

дой поверхностью. У другой части молекул атома водорода симметрично обращены в сторону центральной частицы. Это обеспечивает возможность формирования замкнутой оболочки из водородных связей в окрестности микроскопической гидрофобной частицы. Вне второй гидратной оболочки иона  $K^+$  и в поверхностной слое (рис. 5б, 5в) распределения диполей для всех трех случаев сближаются по характеру. Максимум ориентационных функций указывает на тенденцию к параллельному поверхности расположению диполей, хотя в ряду  $K^+ - K^0 - K^-$  положение максимума сдвигается в сторону больших значений угла, т.е. доля ионов  $K^-$  диполи все же слегка повернуты к иону. Схожесть ориентационных функций распределения в сравнительном удалении от иона свидетельствует о том, что вне второй гидратной оболочки на расположение диполей определяющее влияние оказывает взаимодействие молекул воды между собой, а не с ионом. Однако вне жидкого кластера в паре ( $r > 12 \text{ \AA}$ ), где взаимодействие молекул воды друг с другом ослаблено, снова решающим фактором в определении ориентации диполя становится поле иона (рис. 5г).

Заканчивая обсуждение результатов, можно сказать, что наиболее важными среди них являются следующие. Во-первых, дан прямой расчет химической работы сольватации иона и отдельно линейного по заряду иона вклада в нее на основе скачка потенциала  $\Delta\phi_0$  на границе нейтральный атом-вода. Тем самым подтверждено предсказание теории [1] о наличии линейного члена в химической работе сольватации и влиянии на нее знака заряда иона.

Во-вторых, обнаружен эффект частичной взаимной компенсации вкладов в работу сольватации иона от поверхностных потенциалов двух межфазных границ (жидкость-пар и жидкость-твердое тело), участвующих в процессе сольвата-

ции. Отметим, что, хотя наличие линейного члена в (2) тесно связано с влиянием знака заряда на процесс конденсации воды на ионах [10], даже полная компенсация указанных членов еще не свидетельствует об отсутствии такого влияния. Для процессов конденсации огромное значение имеет степень пересыщения пара по отношению к жидким каплям, что определяется ее химическим потенциалом и поверхностным натяжением на границе с паром [11]. Здесь особая роль отводится именно наружной поверхности капли и ее потенциалу  $\Delta\phi$ , что обеспечивает влияние знака заряда иона на процесс конденсации.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проекты 96-15-97312 и 98-03-32009).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2336.
2. Бродская Е.Н., Русанов А.И. // Там же. 1990. Т. 64. С. 969, 1069, 1072, 1076.
3. Brodskaya E.N., Rusanov A.I. // Molec. Phys. 1990. V. 71. P. 567.
4. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. // J. Chem. Phys. 1986. V. 79. P. 926.
5. Bounds D.G. // Molec. Phys. 1985. V. 54. P. 1335.
6. Jorgensen W.L., Madura J.D., Swenson C.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 109. P. 6638.
7. Zakharov V.V., Brodskaya E.N., Laaksonen A.A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107.
8. Wilson M.A., Pohorille A., Pratt L.R. // Ibid. 1989. V. 90. P. 5211.
9. Geiger A., Rahman A., Stillinger F.H. // Ibid. 1979. V. 70. P. 263.
10. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. С. 934.
11. Куни Ф.М., Шекин А.К., Русанов А.И. // Там же. 1983. Т. 45. С. 1083.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 541.8.537.226.1

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
ДИМЕТИЛФОРМАМИДА И ДИМЕТИЛМОЧЕВИНЫ

© 1999 г. А. К. Лященко, А. С. Лилеев, А. Ф. Борина

Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва  
Поступила в редакцию 30.06.98 г.

Изучены высокочастотные диэлектрические свойства водных растворов диметилформамида и диметилмочевины в сантиметровом диапазоне длин волн в интервале температур 288–308 К. Определены диэлектрические релаксационные параметры растворов ( $\tau$ ,  $\alpha$ ,  $\Delta G_e^\ddagger$ ,  $\Delta H_e^\ddagger$  и  $\Delta S_e^\ddagger$ ). Рассмотрены их изменения в рядах двойных систем с молекулами амидов, имеющих разное число и соотношение полярных и неполярных групп. Показано наличие стабилизационных структурных эффектов в растворах диметилформамида и диметилмочевины, связанных с гидрофобной гидратацией рассматриваемых молекул.

Водные растворы амидов представляют интересный пример взаимодействий полярных молекул неэлектролитов с трехмерно полимеризованной тетраэдрической сеткой Н-связей, реализующейся в чистой воде. Они изучались многими экспериментальными и теоретическими методами. В растворах амидов можно проследить изменения, когда молекулы растворенных веществ отличаются размером, формой, разным числом и соотношением полярных и неполярных групп и др. При этом данные кристаллических структур показывают, что образуются более сильные, по сравнению со связями вода–вода, Н-связи вода–неэлектролит (при участии карбонильного кислорода =О [1]), которые обуславливают достаточно хорошую смешимость компонентов.

Диэлектрическая спектроскопия представляет собой один из эффективных методов исследования динамики сетки Н-связей в таких системах. Растворы амидов (и в частности, растворы диметилформамида (ДМФ) и диметилмочевины (ДММ)) изучались разными авторами с использованием данного метода [2–7]. Однако имеющиеся экспериментальные данные не систематичны и не позволяют провести сопоставления изменений параметров диэлектрической релаксации в рядах систем. При существующей точности эксперимента и наличии неполных спектров для их описания используются разные функциональные зависимости (формулы Дебая, Коула–Коула, Девидсона–Коула, суперпозиция дебаевских процессов), которым могут отвечать отличающиеся значения времен диэлектрической релаксации ( $\tau$ ). В случае растворов ДМФ и ДММ используются также разные способы расчета величин  $\tau$  и частотные интервалы измерений.

Для интерпретации сложных спектров, в которых присутствует поглощение как в сантиметровой, так и в дециметровой областях, предлагаются различные молекулярные механизмы релаксации [2–7], ответственные за поглощение в разных частотных интервалах. К сожалению, растворы ДММ ранее были изучены [7] только при одной концентрации (1 моль/л) и одной температуре (298 К). Это не позволяет найти активационные характеристики процесса диэлектрической релаксации, необходимые для заключений об изменении степени связанности и структурированности водно-неэлектролитной сетки Н-связей. Для растворов ДМФ в работах [2, 6] отсутствуют данные для начальной области концентраций (0.1 или 0.2 мол. доли), где можно говорить о стабилизации или нарушении исходной структуры воды. В работах [2, 3] отсутствуют измерения величин  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  при 25°C. Все это делает необходимым сопоставление изменений характеристик диэлектрической релаксации растворов, получаемых в рамках одного и того же систематического исследования диэлектрических свойств.

Данная работа продолжает изучение диэлектрической релаксации водных растворов амидов в СВЧ-диапазоне [8–11], где наблюдается основная область дисперсии воды и растворов невысоких концентраций, ответственная за реакции водно-неэлектролитной сетки, связанные с процессами перераспределения Н-связей. Сравнение ведется в рядах систем, для которых релаксационные параметры рассчитываются одинаковым образом. На основе экспериментальных данных для ДМФ и ДММ и ранее полученных данных для мочеви-



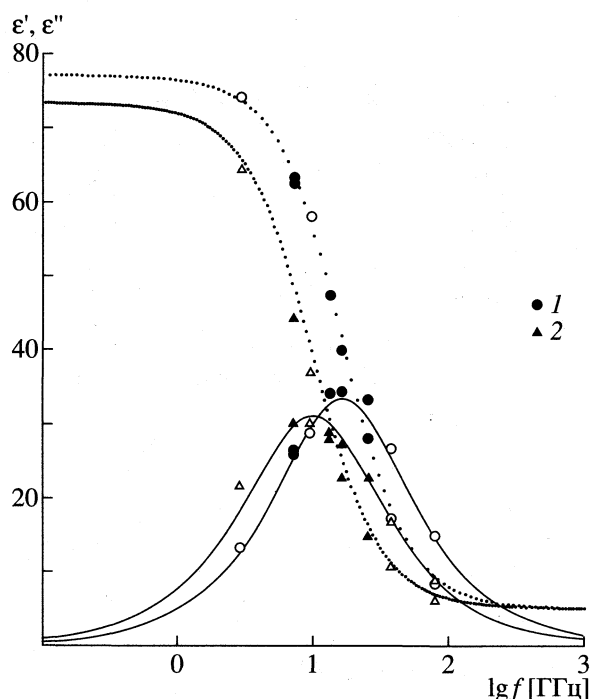


Рис. 2. Частотные зависимости  $\epsilon'$  (пунктир) и  $\epsilon''$  (сплошные линии) для 1.59 (1) и 7.85 мол. % (2) водных растворов диметилформамида при 298 К. Темные значки – собственные экспериментальные данные, светлые – литературные данные [3].

ных дебаевских зависимостей для чистой воды. На этих же кривых представлены также данные, полученные интерполяцией имеющихся литературных данных  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  [3], относящихся к другим температурам и концентрациям. Они хорошо

описываются общими зависимостями. Диаграммы Коула–Коула и расчеты величин  $\tau$ , а также других параметров для растворов ДМФ были проведены нами в нескольких вариантах:

1) по собственным экспериментальным данным  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в интервале частот 7–25 ГГц (табл. 1);

2) по собственным экспериментальным данным  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  при  $\epsilon'_s \approx \epsilon_s$  (использованы значения низкочастотной диэлектрической проницаемости при 298 К [14]);

3) по собственным и литературным [3] данным  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в частотном интервале 7–79.3 ГГц (имеющиеся литературные данные  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для других температур и концентраций были интерполированы);

4) по литературным [3] интерполированным данным  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  с использованием тех же, что и в других случаях, методов расчета.

Полученные значения параметров диэлектрической релаксации сопоставлены в табл. 1 и 2. Отличия значений  $\tau$  невелики (при точности определения  $\tau$  5–10%). Учет параметра  $\epsilon_s$  в расчете величин  $\tau$  также не приводит к существенному изменению величин. Это означает, что наличие низкочастотных областей поглощения в дециметровой области спектра, выделенных в [4], слабо сказывается на релаксационных параметрах в сантиметровой области, связанных с изменениями сетки Н-связей в воде и растворах. В то же время значения  $\epsilon'_s$ , полученные экстраполяцией на нулевую частоту (табл. 2), несколько отличаются от значений  $\epsilon_s$  по данным [14]. Это отличие достигает 5–10% в рассматриваемом интервале концентраций. То, что  $\epsilon'_s \neq \epsilon_s$  является косвенным под-

Таблица 1. Параметры процесса диэлектрической релаксации водных растворов диметилформамида и диметилмочевины

с, мол. %	$\tau$ , пс			$\alpha$			$\epsilon'_s$			$\Delta H_\epsilon^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta G_\epsilon^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta S_\epsilon^\ddagger$ , Дж/(моль К)
	288 К	298 К	308 К	288 К	298 К	308 К	288 К	298 К	308 К			
диметилформамид												
0	11.0	8.25	6.45	0.00	0.00	0.00	82.1	78.4	74.9	17.2	9.8	7.5
1.59	13.4	9.6	7.52	0.01	0.00	0.00	78.6	75.2	72.1	18.7	10.1	8.6
4.35	19.2	12.8	10.2	0.05	0.00	0.03	76.2	70.3	69.8	20.9	10.8	10.1
7.85	25.8	16.7	12.8	0.07	0.01	0.03	74.6	67.8	67.1	21.9	11.4	10.7
8.99	26.2	18.0	13.6	0.05	0.03	0.04	71.2	67.6	66.6	21.7	11.7	10.1
диметилмочевина												
1.00	12.3	9.4	7.1	0.01	0.03	0.03	80.9	76.9	74.5	18.0	10.1	8.0
2.64	14.4	11.1	8.1	0.03	0.05	0.01	76.5	74.6	70.5	18.7	10.5	8.2
3.38	15.5	12.0	8.8	0.03	0.06	0.03	75.0	74.3	70.4	18.4	10.7	7.7
3.93	16.4*	12.6	9.4	0.04*	0.05	0.04	73.6*	72.3	69.9	18.1	10.8	7.3
5.88	18.8**	15.4	11.2	0.05**	0.07	0.04	69.0**	69.1	66.1	–	11.3	–

\* Раствор, близкий к насыщению [18, 19], \*\* пересыщенный раствор [18, 19].

Таблица 2. Варианты расчета параметров диэлектрической релаксации водных растворов диметилформаида

с, мол. %	А			Б				В			
	τ, пс	α	ε <sub>s</sub> [14]	τ, пс			ΔH <sub>ε</sub> <sup>‡</sup> , кДж/моль	τ, пс			ΔH <sub>ε</sub> <sup>‡</sup> , кДж/моль
	298К			288К	298К	308К		288К	298К	308К	
0	8.25	0.00	78.4	11	8.25	6.45	17.2	11	8.25	6.45	17.2
1.59	9.76	0.05	77.3	13.0	9.7	7.45	18.1	13.3	9.7	7.57	18.2
4.35	13.6	0.09	75.9	17.2	12.9	9.9	17.9	18.2	13.0	10.1	19.4
7.85	16.2	0.06	73.5	23.7	17.7	13.4	18.7	24.8	17.8	13.1	21.0
8.99	20.0	0.05	72.3	26.0	19.1	14.6	18.7	26.37	18.63	14.11	20.6

Примечание. А – расчет по экспериментальным данным с учетом величин ε<sub>s</sub> [14], Б – наш расчет по данным ε' и ε'' [3], В – расчет по экспериментальным и литературным [3] данным ε' и ε''.

тверждением наличия добавочного поглощения в растворах ДМФ в дециметровой области спектра, выделенного в работе [4]. В то же время сантиметровая и миллиметровая области спектра (7–79.3 ГГц) хорошо аппроксимируются одной областью дисперсии с небольшим параметром распределения времен релаксации (табл. 1, 2). В свою очередь включение в расчет более низких частот приводит к некоторому увеличению параметра α.

Все сказанное позволяет отнести рассматриваемый процесс релаксации на частотах 7–25 ГГц к процессу перераспределения Н-связей в водно-неэлектролитной сетке связей. Полученные с помощью уравнения Коула–Коула в сантиметровом

диапазоне длин волн значения τ не сильно отличаются от значений τ\*, непосредственно связанных с релаксацией молекул воды. Это видно на рис. 3, где приведены значения τ\*, полученные в модели [7], в которой учитывается поглощение в дециметровой области спектра и разделяются релаксационные вклады, относящиеся к молекулам воды и ДММ.

На рис. 3 дано сравнение времен диэлектрической релаксации в растворах амидов. Данные для растворов формаида и мочевины взяты из работ [8, 9]. Здесь же приведены значения τ для растворов N-метилформаида из работы [15]. В последнем случае измерения величин ε' и ε'' были прове-

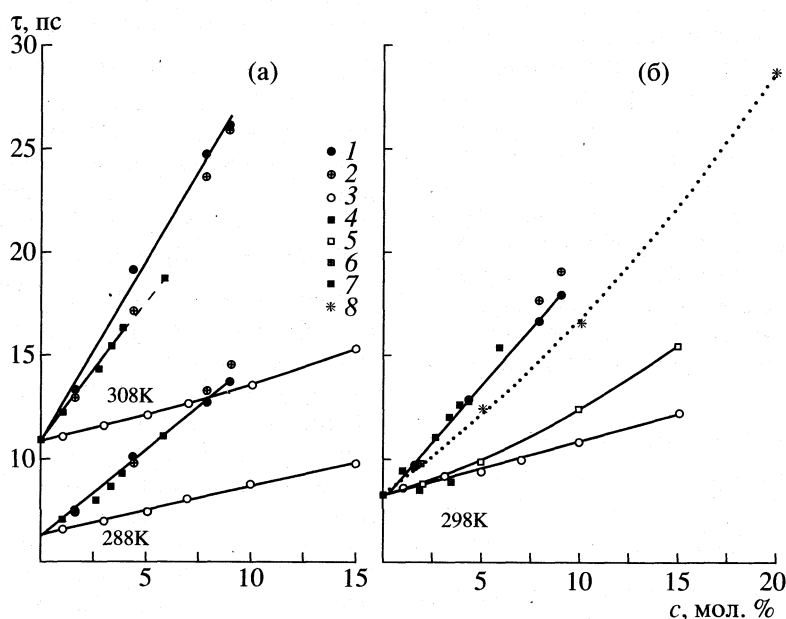


Рис. 3. Время диэлектрической релаксации водных растворов неэлектролитов при разных температурах: а – 288 и 308 К (нижние кривые), б – 298 К; 1 – диметилформаид, 2 – диметилформаид (наш расчет по данным [3]), 3 – формаид [9], 4 – диметилмочевина, 5 – мочевина [8], 6 – диметилмочевина (по данным [7]), 7 – мочевина (по данным [7]), 8 – N-метилформаид [15].

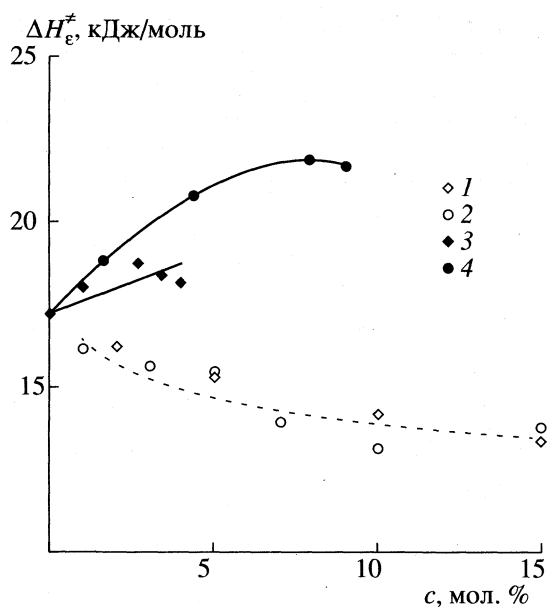


Рис. 4. Концентрационные зависимости энтальпии активации процесса диэлектрической релаксации растворов неэлектролитов: 1 – мочевины [8], 2 – формамид [9], 3 – диметилмочевина, 4 – диметилформамид.

дены на длинах волн 3.2 и 10 см, причем предполагался дебаевский характер процесса релаксации.

Как видно из рисунков, значения  $\tau$  во всех случаях увеличиваются при переходе от воды к раствору. Наблюдается рост величины  $\tau$  при увеличении числа неполярных  $\text{CH}_3$ -групп молекул неэлектролитов в рядах  $\text{HCONH}_2 \rightarrow \text{HCONCH}_3 \rightarrow \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ;  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NCONH}_2$ . При этом изменение на одну неполярную группу отличается в разных рядах и при различных температурах, т.е. вклады неполярных групп неаддитивны. При пониженной температуре рассматриваемые эффекты максимальны. Изменения величины  $\tau$  значительно более выражены в случае молекул с большим числом неполярных групп, для которых предполагается гидрофобная гидратация. При этом температурные изменения зависимостей в большей степени проявляются в случае растворов ДМФ (гидрофобная гидратация), чем в случае растворов формамида (гидрофильная гидратация).

Более наглядно различия гидрофобной и гидрофильной гидратации видны при анализе активационных параметров процесса диэлектрической релаксации растворов. Значения  $\Delta G_\epsilon^{++}$ ,  $\Delta H_\epsilon^{++}$  и  $\Delta S_\epsilon^{++}$  были рассчитаны с использованием теории абсолютных скоростей реакций, они приведены в табл. 1 и 2. Сравнение энтальпийных параметров  $\Delta H_\epsilon^\ddagger$  растворов представлено на рис. 4. В этом случае отличие гидрофобной и гидрофильной ги-

дратации проявляется не только в степени, но и в знаке изменений величин  $\Delta H_\epsilon^\ddagger$ . В растворах мочевины и формамида наблюдается уменьшение степени связанности и структурированности исходной сетки Н-связей воды, приводящие к падению величин  $\Delta H_\epsilon^\ddagger$  и  $\Delta S_\epsilon^\ddagger$  [8, 9]. В случае растворов ДМФ и ДММ реализуются противоположные изменения, определяющие значительный рост величин  $\Delta H_\epsilon^\ddagger$  и  $\Delta S_\epsilon^\ddagger$ . Следует отметить, что рассматриваемые параметры  $\Delta H_\epsilon^\ddagger$  и  $\Delta S_\epsilon^\ddagger$  во всех случаях определяют увеличение времени  $\tau$  при переходе от воды к раствору. Однако этот эффект обусловлен различными причинами, связанными с разным соотношением энтальпийных и энтропийных вкладов в величину  $\Delta G_\epsilon^\ddagger$  активации. В случае ДМФ и ДММ рост величины  $\tau$  обусловлен энтальпийной составляющей процесса релаксации и связан с в среднем более сильными Н-связями в растворе. В случае мочевины и формамида он определяется энтропийными характеристиками, связанными со структурными изменениями, появляющимися в ближайшем окружении при преодолении частицами потенциального барьера.

Из сказанного следует, что эффекты гидрофильной гидратации, связанные с появлением более сильных связей разных полярных групп с молекулами воды в растворах амидов, по-разному проявляются в релаксационных процессах при наличии других полярных и неполярных групп молекул растворенных веществ. Различное сочетание как полярных, так и неполярных групп по-разному отражается в рядах изменений величин  $\tau$ ,  $\Delta H_\epsilon^\ddagger$  и  $\Delta S_\epsilon^\ddagger$ . Эффекты нарушения структуры воды практически не проявляются при гидрофильном взаимодействии карбонильного кислорода  $=\text{O}$  в том случае, если такая полярная группа является единственной у растворенной частицы. Этому соответствует большой рост времени  $\tau$ , связанный с гидрофобной гидратацией, и близкие зависимости величин  $\tau$  и  $\Delta H_\epsilon^\ddagger$  для ДМФ и ДМСО [16]. Они значительно более выражены по сравнению с раствором ацетона, где число неполярных групп  $\text{CH}_3$  такое же, как и у рассматриваемых молекул [16, 17]. Наличие нескольких полярных фрагментов  $=\text{O}$ ,  $\text{NH}_2$  у молекул амидов приводит к нарушениям исходной сетки Н-связей несмотря на (и, возможно, вследствие) наличие нескольких сильных Н-связей, одновременно присутствующих в гидратной оболочке. Это наглядно проявляется в растворах мочевины и формамида и в меньшей степени выражено в растворах ДММ.

Таким образом, взаимодействие полярных молекул амидов с исходной сеткой Н-связей в воде имеет сложный кооперативный характер и не



сводится к замене связей вода–вода на более сильные единичные связи вода–неэлектролит или к образованию комплексов вода–амид постоянного состава.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32225а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Ратаячака, У. Орвил-Томаса. М.: Мир, 1984. 209 с.
2. Шахпаронов М.И., Галиярова Н.М. // Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1980. Вып. 4. С. 75.
3. Галиярова Н.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1972.
4. Stockhausen M., Utzel H. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1982. В. 133. S. 69.
5. Верстаков Е.С., Ястремский П.С., Кесслер Ю.М. и др. // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 5. С. 91.
6. Галиярова Н.М., Сейдел Р., Левин В.В., Шахпаронов М.И. // Вестн. МГУ. № 1931-75 Деп. 1975.
7. Kaatze U., Ggerke H., Pottel R. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 5464.
8. Лященко А.К., Харькин В.С., Ястремский П.С., Лилеев А.С. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 11. С. 2777.
9. Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С., Гончаров В.С. // Там же. 1992. Т. 66. С. 2256.
10. Lyashchenko A.K., Lileev A.S., Kharkin V.S. et al. // Mendeleev Communications. 1997. № 5. P. 207.
11. Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1880.
12. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на СВЧ. М.: Изд. ИФМЛ, 1963. С. 227–230.
13. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. литературы, 1958. 519 с.
14. Reynaud R. // C.R. Acad. Sci. Paris. 1968. V. 266C. № 8. P. 489.
15. Карамян Г.Г., Шахпаронов М.И. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 1. С. 54.
16. Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф., Шевчук Т.С. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 828.
17. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. 400 с.
18. Горюнов Ю.А., Богачев А.В. // Физико-химические исследования равновесий в растворах. Ярославль, 1986. С. 49.
19. Киндеров А.П., Бестужева М.М. // Там же. С. 48.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ**

УДК 541.1.18

**ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ  
ОКСИДА МЕДИ(II) В КИСЛЫХ СРЕДАХ**

© 1999 г. Е. Ю. Невская\*, Б. Е. Зайцев\*, И. Г. Горичев\*\*, А. Д. Изотов\*\*\*

\* Российский университет дружбы народов, Москва

\*\* Московский педагогический государственный университет

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

Поступила в редакцию 09.07.98 г.

Изучены особенности влияния комплексонов (гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты, этилендиаминтетраацетата, диэтилентриаминпентаацетата) на кинетику растворения оксидов меди(II) в кислых средах. Найдено, что тормозящее действие комплексонов связано с образованием поверхностных комплексов меди, которые уменьшают количество активных центров растворения на поверхности оксидов меди(II). Изучены продукты растворения. Предложен и количественно описан механизм ингибирующего действия комплексонов, основанный на том, что лимитирующей стадией растворения оксида меди(II) в растворах комплексонов является выход образованного комплекса с поверхности оксида в раствор.

Согласно литературным данным, теоретически комплексоны (этилендиаминтетраацетат (ЭДТА), диэтилентриаминпентаацетат (ДТПА)) при добавлении к растворам кислот и электролитов должны ускорять процесс растворения оксидов марганца, железа, кобальта. Ряд авторов объясняют предполагаемое увеличение скорости растворения указанных оксидов ростом прочности образующихся в данном случае комплексонов, которая зависит от pH [1–7]. В работе [8] нами указывалось, что, напротив, комплексоны оказывают ингибирующее действие на растворение оксида меди(II).

Настоящее исследование продолжает данную тему и посвящено прежде не изученному сравнению влияния добавок гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ), используемой в промышленности, с влиянием добавок комплексонов (ЭДТА и ДТПА) в растворах серной и соляной кислот на процесс растворения оксидов меди(II) и детализации механизма растворения. Особое внимание уделено изучению промежуточных и конечных продуктов растворения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве комплексонов использовали ЭДТА, ДТПА, которые характеризуются ростом прочности координационной связи в медьсодержащих комплексах, и ОЭДФ. В данной работе эксперимент выполняли на одном и том же образце оксида CuO марки “ос. ч.” с выделенной фракцией, состоящей из частиц радиусом 80–100 мкм. Согласно проведенным нами микроскопическим исследованиям, растворение CuO проходит гомотетично. Для синтеза поверхностных соединений исполь-

зовали фракцию из частиц радиусом 460–500 мкм. Радиус частиц вычисляли методом гранулометрического анализа с помощью аппаратно-программного комплекса СОТАМ, представляющего собой оптико-телевизионную систему получения изображений микрообъектов и программу обработки “Scientific Image Processing” (SIMP). Машинный анализ при оптимальном выборе увеличения микроскопа выполняли для изображения каждой частицы, попавшей в поле его зрения. Данные подвергали статистическому анализу. Предварительно образцы оксида и комплексонов исследовали на соответствие ГОСТ и ТУ. Рентгенофазовый анализ показал соответствие кристаллографических параметров оксидов табулированным значениям [9, 10].

В работе использовали растворы кислот: соляной, серной, уксусной, хлорной, растворы ЭДТА, ДТПА и ОЭДФ в бидистиллированной воде. Растворы комплексонов и хлорида меди(II) готовили по точной навеске веществ, предварительно высушенных при 80°C в течение 1 ч. Концентрацию ионов меди(II) определяли титриметрически и спектрофотометрически [11–15]. Растворители для синтеза металлокомплексов и спектрометрических исследований предварительно очищали перегонкой.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные данные, полученные при растворении CuO в ЭДТА, ДТПА и ОЭДФ при одинаковых условиях, представлены на рис. 1 в координатах  $\alpha-t$ ,

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

где  $D_t$  и  $D_\infty$  – соответственно оптические плотности фильтра в момент времени  $t$  и при полном растворении навески. Анализ кинетических данных сводился к определению основных параметров формальной кинетики: удельной скорости растворения ( $W_i$ ), порядков скорости растворения по различным реагентам ( $n_i$ ); эффективной энергии активации растворения ( $E_a$ ) по методикам, описанным в работах [1, 8, 16–19]. Скорость ( $W_i$ ) рассчитывали с использованием уравнения модели сжимающийся сферы

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = W_i(t - t_1)/R_0, \quad (1)$$

где  $R_0$  – радиус частиц,  $t_1$  – индукционный период. Кинетические зависимости, представленные в координатах  $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] - t$ , линейны, что позволило определить удельную скорость растворения (тангенс угла наклона). Кроме того установлено, что изменение площади поверхности оксида ( $S$ ) определяется выражением:

$$S \approx f(\alpha) = (1 - \alpha)^{2/3}. \quad (2)$$

Это указывает на монотонное уменьшение поверхности в процессе растворения. Зависимости удельной скорости растворения ( $W_i$ ) при различных условиях представлены в таблице.

*Зависимость удельной скорости растворения оксида меди от концентрации добавки комплексонов.* Как видно из рис. 2а, логарифм удельной скорости растворения с ростом концентрации добавленного комплексонов уменьшается. Порядки реакции, в соответствии с зависимостью скорости растворения от концентрации анионов комплексонов, составляют:  $-0.6$ ,  $-0.7$  и  $-0.8$  для ЭДТА, ДТПА и ОЭДФ соответственно. Значения констант скорости растворения зависят от вида комплексонов и равны соответственно  $4 \times 10^{-7}$ ,  $5 \times 10^{-7}$  и  $2.5 \times 10^{-6}$  см/мин. ДТПА тормозит процесс растворения в большей степени, чем ЭДТА, а ОЭДФ – еще в большей степени.

*Влияние изменения pH на процесс растворения оксида меди(II) при постоянной концентрации комплексонов.* Значение pH в растворах изменялось от 0 до 11 добавлением в раствор комплексонов концентрированных HCl или KOH (см. рис. 2б). При добавлении ЭДТА, ДТПА, ОЭДФ при различных значениях pH не меняется форма кинетических кривых, при этом логарифм удельной скорости растворения уменьшается с ростом pH в кислой области до 6. При дальнейшем росте pH наблюдается увеличение скорости растворения, максимум ее при pH 8–10.5. Это позволяет считать, что оптимальным для растворения CuO в электролитах является интервал значений pH 8–10.

*Зависимость растворения оксида меди(II) от температуры.* Кинетические кривые растворения оксида меди(II) в серной кислоте с добавками комплексонов независимо от изменений темпера-

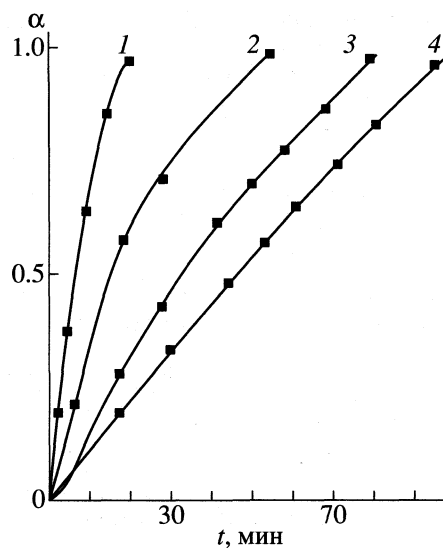


Рис. 1. Зависимости доли растворенного оксида меди(II)  $\alpha$  от времени  $t$  в  $H_2SO_4$  при  $70^\circ C$ , pH 1.26 и различных концентрациях комплексонов: 1 – 0, 2 –  $4.85 \times 10^{-3}$  моль/л ЭДТА, 3 –  $5.00 \times 10^{-3}$  моль/л ДТПА, 4 –  $1.00 \times 10^{-3}$  моль/л ОЭДФ.

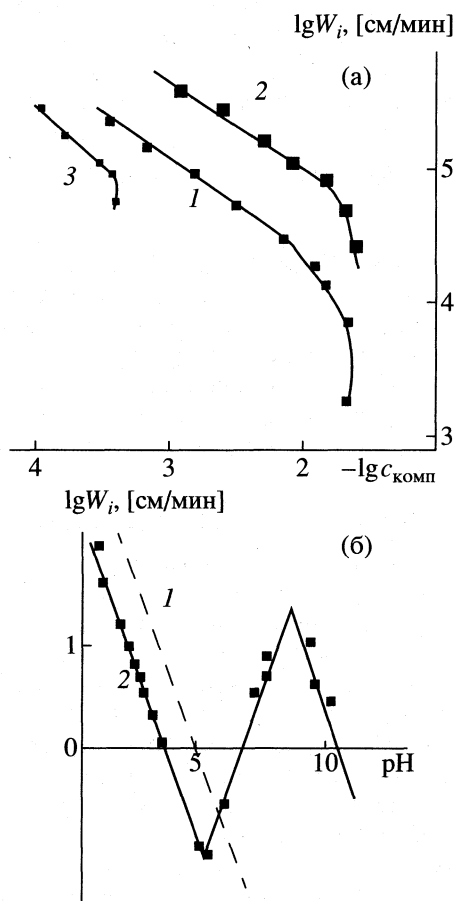


Рис. 2. Зависимости логарифма постоянной удельной скорости растворения оксида меди(II): а – от логарифма концентрации комплексонов (1 – ЭДТА, 2 – ДТПА, 3 – ОЭДФ) при 343 К и pH 1.5; б – от pH раствора (значения pH изменялись добавлением в раствор  $H_2SO_4$  и KOH) в отсутствие (1) и в присутствии (2) комплексонов (ЭДТА).



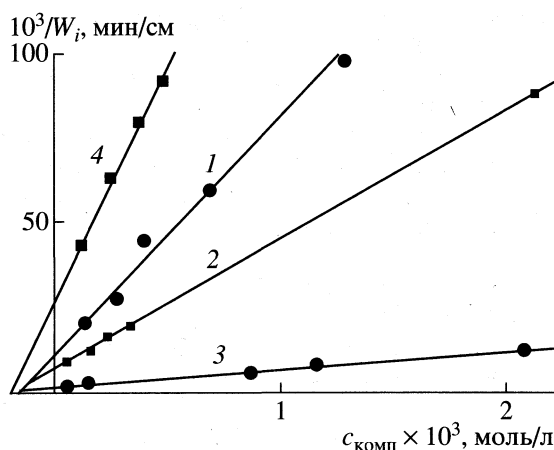


Рис. 3. Зависимости обратной величины постоянной скорости растворения  $W_i$  от концентрации комплексона при 343 К и pH 1.5; 1 – ЭДТА, 2 – ДТПА, 3 – ОЭДФ, 4 –  $H_2SO_4$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует  $1/W_{max}$ ; отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, равен  $K_1$ ; тангенс угла наклона прямых соответствует  $K_1/W_{max}$ .

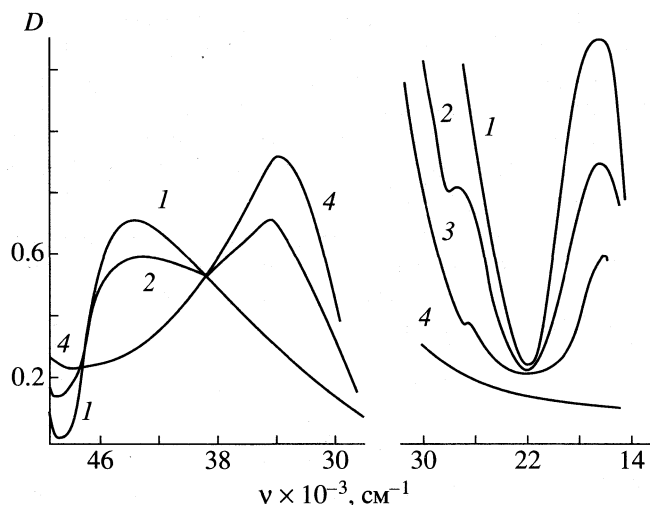


Рис. 4. Электронные спектры поглощения. Титрование 0.00855 М  $CuCl_2$  0.01605 М раствором ОЭДФ в изопропанол; 1 –  $CuCl_2$ , pH 1.35; 2 – промежуточный этап титрования; 3 – конец титрования; 4 – ОЭДФ.

$c = 12.5528$ ,  $\beta = 118.5426^\circ$ ,  $\nu = 1885.5050$ . Результаты термогравиметрического анализа с помощью дериватографа Q 1500 D системы MOM (Венгрия) показали, что шесть молекул воды удаляются в три стадии при 90, 140 и 160°C. Это указывает на различный характер связей молекул воды в комплексе.

Электронный спектр поглощения выделенного комплекса  $Cu \cdot 2(OEDF) \cdot 6H_2O$  в нуоиле характеризуется довольно узкой асимметричной полосой переноса заряда лиганд  $\rightarrow$  металл при  $\nu_{max} = 37000 \text{ см}^{-1}$  и диффузионным малоинтенсивным поглощением в области с центром тяжести при  $20000 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, обусловленным  $d-d$ -переходами (см. рис. 4). ИК-спектр комплекса  $Cu \cdot 2(OEDF) \cdot 6H_2O$  в кристаллическом состоянии характеризуется четкими полосами колебаний функциональных групп депротонированной ОЭДФ и молекул  $H_2O$ . Из качественного отнесения полос в спектре комплекса следует, что в области валентных колебаний групп  $-PO_3$  наблюдается пять разрешенных полос связей:  $P=O$  ( $1175 \text{ см}^{-1}$ ),  $P-O$  ( $1122 \text{ см}^{-1}$ ),  $POP$  ( $1055 \text{ см}^{-1}$ ) и полосы деформационных колебаний  $P-OH$  ( $935 \text{ см}^{-1}$ ). В спектре ОЭДФ (спектр 1 рис. 5) полосы групп  $PO_3$  сильно перекрыты интенсивными полосами деформационных колебаний групп  $POH$ . Полосы деформационных колебаний молекул воды наблюдаются при  $1642 \text{ см}^{-1}$ , а валентных колебаний – в области  $3000-3620 \text{ см}^{-1}$ , которые перекрываются полосами групп  $CO-N$  [20].

С целью идентификации поверхностного соединения применяли ИК-спектроскопию. ИК-спектр соединения, полученного адсорбцией ОЭДФ на мелкодисперсном оксиде меди(II), практически

совпадает со спектром выделенного соединения  $Cu \cdot 2(OEDF) \cdot 6H_2O$  (рис. 5). Основные различия состоят в худшем разрешении полос валентных колебаний групп  $PO_3$  в спектре поверхностного соединения по сравнению со спектром выделенного комплекса. В спектре поверхностного соединения наблюдаются также интенсивные полосы колебаний связей  $CuO^-$  при  $540 \text{ см}^{-1}$ , которые частично перекрываются полосами адсорбированного лиганда, указанными в работе [2].

*Взаимодействие меди(II) с ОЭДФ в растворе.* Из рис. 4 видно, что при последовательном добав-

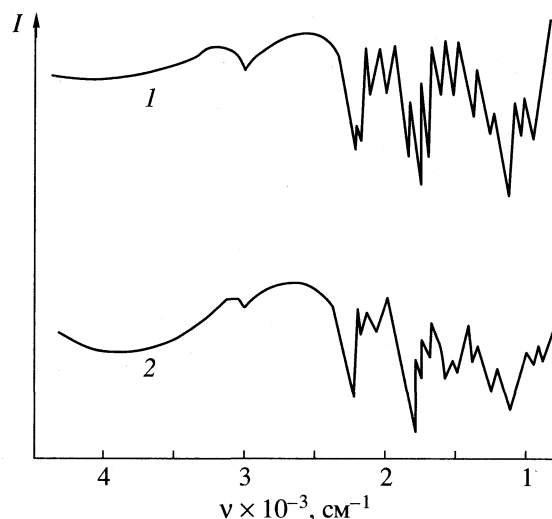


Рис. 5. ИК-спектры: 1 – комплекса  $Cu \cdot 2(OEDF) \cdot 6H_2O$ , 2 –  $CuO$  с адсорбированным комплексом  $Cu \cdot 2(OEDF) \cdot 6H_2O$  (в таблетках с  $KBr$ ).

лении к раствору  $\text{CuCl}_2$  в изопропиловом спирте раствора ОЭДФ в электронном спектре наблюдаются изобестические точки, свидетельствующие об образовании комплекса. Методами насыщения, изомолярных серий, пересечения кривых [12, 13] установлено, что соотношение  $\text{Cu(II)} : \text{ОЭДФ}$  при рН раствора 1.35 равно 2 : 1.

Значения константы образования комплекса в растворе изопропилового спирта определены методом пересечения кривых с надежностью 95% из графической зависимости  $\beta = f(n)$ , где  $n = 1, 2, 3 \dots$ ,

$$\beta = c_{\text{комп}} / (c_{\text{Cu}} - c_{\text{комп}})(c_{\text{ОЭДФ}} - nc_{\text{комп}})^n,$$

$$c_{\text{комп}} = c_{\text{Cu}}(D/D_{\text{пр}}).$$

Найдено  $\beta = 1995.26$ ,  $\lg \beta = 3.30$ . Об образовании комплекса в растворе изопропилового спирта также свидетельствует исчезновение полосы  $d-d$ -перехода при  $\nu_{\text{max}} = 14000 \text{ см}^{-1}$  в электронном спектре поглощения при добавлении к раствору  $\text{CuCl}_2$  раствора ОЭДФ. При этом появляется новая полоса  $d-d$ -перехода при  $\nu_{\text{max}} = 24000 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, установлено, что при адсорбции ОЭДФ образуется поверхностный комплекс  $\text{Cu} \cdot 2(\text{ОЭДФ}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , который тормозит процесс растворения, в растворе же существует комплекс меди с ОЭДФ с отношением металл : лиганд, равным 1 : 2.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33433).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горичев И.Г., Киприянов Н.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 11. С. 1790.
2. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
3. Green J., Manahan S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 35. № 5. P. 1023.
4. Wadsworth M., Wadia D. // J. Metals AIME Trans. 1955. V. 203. P. 755.
5. Данилов В.В., Сорокин Н.М., Равдель А.А. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 5. С. 1011.
6. Равдель А.А., Данилов В.В., Тоц В.Л. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т. 9. № 7. С. 1281.
7. Blesa V.A., Maroto J.J. // J. Chim. Phys. 1986. V. 83. № 11/12. P. 757.
8. Невская Е.Ю., Горичев И.Г., Зайцев Б.Е., Шаплыгин И.С. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 9. С. 2396.
9. Горичев И.Г., Дорофеев М.В., Шаплыгин И.С. и др. // Изв. РАН. Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 11. С. 122.
10. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. М.: Наука, 1976. 326 с.
11. Бабко А.К. Потенциометрический анализ. М.: Химия, 1968. С. 109.
12. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по спектральным и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1968. С. 208.
13. Бабко А.К. Фотометрический анализ. М.: Химия, 1968. С. 208.
14. Марченко З.И. Фотометрическое определение элементов М.: Мир, 1971. 501 с.
15. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. М.: Наука, 1990. 279 с.
16. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 556 с.
17. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969. С. 17.
18. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. С. 177.
19. Розовский А.Я. Кинетика топочимических реакций. М.: Мир, 1974. 220 с.
20. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. М.: Изд-во МГУ, 1988. 192 с.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.48:541.123.1–143:548.73

### МОДЕЛЬ РАССЛАИВАНИЯ ДВУХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ЗАРЯДАМИ ИОНОВ

© 1999 г. Н. К. Ткачев, М. А. Кобелев

*Российская академия наук, Уральское отделение,  
Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург*

Поступила в редакцию 21.07.98 г.

Представлен анализ механизма расслаивания для примитивной бинарной модели при смешении двух электролитов с различающимися зарядами ионов. Сформулирован удобный для теоретического описания вариант модели бинарной смеси ионных жидкостей в среднесферическом приближении, в котором каждый из компонентов является примитивным электролитом со своим значением заряда; кулоновский вклад в обменный химический потенциал имеет близкую к линейной зависимость от концентрации во всей области существования жидкой фазы и стремится привести систему в двухфазное состояние. Установлено, что зависимость критической температуры смешивания от разности в зарядах частиц компонентов при малых различиях имеет вид  $T_c \sim \delta_z^{8/3}$  и близка к квадратичной при больших отличиях.

Фазовые переходы и критические явления в ионных жидкостях вызывают в последнее время повышенный интерес, так как некоторые из них, в отличие от молекулярных жидкостей, демонстрируют классические критические показатели, что, по всей видимости, связано с дальнедействующим характером кулоновского взаимодействия [1]. Для фазовых переходов жидкость–газ уже теория Дебая–Хюккеля (ДН) с учетом эффектов исключенного объема для центрального иона, так называемая примитивная модель электролита (restricted primitive model – RPM), позволяет дать удовлетворительное среднеполевое описание с довольно специфическими значениями критических параметров [2].

Возможно ли применить этот классический подход к расслаивающимся в жидкой фазе солевым расплавам? Жидкие бинарные смеси щелочных галогенидов, которые обладают куполом несмешиваемости на фазовой диаграмме (LiF–KBr, LiF–CsCl и др. [3]), являются примерами систем, в которых ограниченная растворимость в жидком состоянии имеет место, причем значения критической температуры и концентрации закономерно увеличиваются при замещении меньшего иона на больший. В работах [4, 5] экспериментально найдены примеры бинарных солевых смесей такого типа и с многозарядными ионами ( $Zn^{2+}$ ,  $WO_4^{2-}$  и т.д.).

Первым шагом к построению количественной теории расслаивания в такого рода ионных жидкостях, по нашему мнению, является исследование самой возможности несмешиваемости в рамках указанной модели. Это предполагает постро-

ение упрощенной теории системы такого типа и анализ поведения характеристик, отвечающих за реализацию жидкофазного расслаивания. Особенно интересен вопрос о зависимости критических параметров смешивания от размерных и зарядовых отличий.

Среднесферическое приближение (MSA) дает явные выражения для термодинамических величин и корреляционных функций [6–10] и имеет очень схожую структуру с приближением ДН. В то же время учет эффектов исключенного объема базируется в данном случае на теории Перкуса–Йевики (PY), и MSA удовлетворяет соотношениям моментов Стиллинджера–Ловетта [10]. Поэтому в области больших плотностей эта теория может заменить теорию ДН именно вследствие минимума приближений статистической теории при описании явлений жидкофазного расслоения.

Цель настоящей работы – исследование влияния зарядовых отличий на формирование купола несмешиваемости и другие характеристики расслаивания бинарной смеси ионных жидкостей.

Простой способ исследования указанных характеристик несмешиваемости – это анализ концентрационной зависимости обменного химического потенциала [11]:  $\mu^{ex} = \partial G/\partial c$  или кривизны графика энергии Гиббса ( $G$ ) в зависимости от концентрации ( $c$ ). Производная по концентрации обменного потенциала прямо связана с областью абсолютной термодинамической неустойчивости бинарной смеси или спинодалью, максимум которой совпадает с критической точкой.

Рассмотрим вариант теории, в котором все диаметры катионов и анионов в обоих компонентах

смеси  $A_c B_{1-c}$  совпадают ( $d_i \equiv d$ ), где А и В – две ионные жидкости типа  $M_{1/2} X_{1/2}$ . В то же время значения зарядов на ионах равны по абсолютной величине для каждого из компонентов, но отличаются для разных компонентов смеси:

$$\begin{aligned} Z_{M_A} e &= -Z_{X_A} e, & Z_{M_B} e &= -Z_{X_B} e, \\ Z_{M_A} e &= Z_{M_B} e + \delta_z e, & Z_{X_A} e &= Z_{X_B} e - \delta_z e, \end{aligned} \quad (1)$$

где введен основной параметр, описывающий отклонения компонентов ( $\delta_z$ ). Таким образом, все особенности смешения управляются различием в значениях заряда частиц первой и второй соли. Далее без ограничения общности будем считать значение зарядов для катиона и аниона соли В равными соответственно  $+e$  и  $-e$ . Используя теорию асимметричных электролитов в MSA-приближении [8, 9] для многосортного случая произвольных зарядов, можно определить поведение кулоновского вклада в обменный химический потенциал:

$$\beta \mu_q^{\text{ex}} \equiv \beta \mu_q^A - \beta \mu_q^B = \beta^* \delta_z (2 + \delta_z) \frac{\lambda}{1 + \lambda}, \quad (2)$$

где  $\beta = 1/kT$ ,  $\beta^* = e^2/d\epsilon kT$  – та же величина, приведенная к характерному масштабу кулоновского взаимодействия ( $e$  – элементарный заряд,  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная). Параметр  $\lambda$  – безразмерный параметр экранирования, который определяется в данном случае выражением

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{2} [(1 + 2\alpha\zeta)^{1/2} - 1], & \alpha^2 &= 24\eta\beta^*, \\ \zeta &= (1 + 2c\delta_z + c\delta_z^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $\eta = \pi/6rd^3$  – также безразмерная доля исключенного объема или коэффициент упаковки,  $\rho = N/V$  – средняя плотность числа частиц ( $\sum_i N_i/V$ ). В этих формулах все термодинамические параметры приведены в расчете на ион, а не на моль раствора, так что относительная концентрация ионов сорта  $i$  будет равна  $x_i = N_i/\sum_i N_i$ , например, для катионов  $M_B$  в бинарной смеси будем иметь  $x_{M_B} = 1/2(1 - c)$ .

Твердосферный вклад в химический потенциал в приближении сжимаемости в рамках теории Перкуса–Йевики дается в [12]. Однако в рассматриваемом случае эффекты исключенного объема не дают вклада в обменный химический потенциал, так как все диаметры ионов равны между собой. В то же время при расчете купола несжимаемости необходимо включить это слагаемое в выражение для химических потенциалов компонентов смеси, поскольку плотности сосуществующих фаз будут различными при температурах ниже критической.

Как обычно, вклад поступательных степеней свободы для невырожденных ионов может быть представлен в виде [13]:

$$\beta \mu_{\text{id}}^{\text{ex}} = \ln \frac{c}{1-c} + \text{const}. \quad (4)$$

Так как нас интересует, главным образом, реализация расслаивания при постоянном давлении ( $p_0$ ), то плотность будет зависеть от концентрации. Для расчета этой зависимости необходимо воспользоваться уравнением состояния, которое имеет вид

$$\beta p_0 d^3 = \frac{6\eta + \eta^2 + \eta^3}{\pi(1-\eta)^3} - \frac{\lambda^3}{3\pi}. \quad (5)$$

Сформулированный таким образом вариант модели жидкой бинарной смеси ионных жидкостей имеет очевидные преимущества для задачи о расслаивании. Во-первых, обменный потенциал является явной функцией только зарядового отклонения и параметра экранирования. Во-вторых, эффекты исключенного объема присутствуют неявно, что в значительной степени облегчает аналитическое рассмотрение проблемы.

Границы области абсолютной термодинамической неустойчивости бинарного раствора или уравнение спинодали будет иметь вид

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\beta \mu^{\text{ex}}}{dc} \right)_{p,T} &= 0, \\ \beta_s^* \frac{\delta_z(2 + \delta_z)}{(1 + \lambda_s)^2} \left( \frac{d\lambda}{dc} \right)_{p,T}^S &= \frac{1}{c_s(1 - c_s)}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь индекс  $S$  обозначает соответствующую величину, отвечающую спинодали. Производная параметра экранирования по концентрации вычисляется стандартным термодинамическим способом

$$\left( \frac{d\lambda}{dc} \right)_{p,T} = \left( \frac{\partial \lambda}{\partial c} \right)_{\eta,T} + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial \eta} \right)_{c,T} \left( \frac{d\eta}{dc} \right)_{p,T}.$$

Частные производные  $\lambda$  по  $\eta$  и концентрации имеют вид

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial c} \right)_{\eta,T} &= \frac{(24\eta\beta^*)^{1/2}}{4(1 + 2\lambda)} \frac{\delta_z(2 + \delta_z)}{(1 + 2c\delta_z + c\delta_z^2)^{1/2}}, \\ \left( \frac{\partial \lambda}{\partial \eta} \right)_{c,T} &= \frac{(24\eta\beta^*)^{1/2}}{4\eta(1 + 2\lambda)} (1 + 2c\delta_z + c\delta_z^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Используя уравнение состояния, получаем выражение для производной плотности по концентрации

$$\left( \frac{d\eta}{dc} \right)_{p,T} = \lambda^2 \left( \frac{\partial \lambda}{\partial c} \right)_{\eta,T} \left[ \pi \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4} - \lambda^2 \left( \frac{\partial \lambda}{\partial \eta} \right)_{c,T} \right]^{-1}. \quad (8)$$



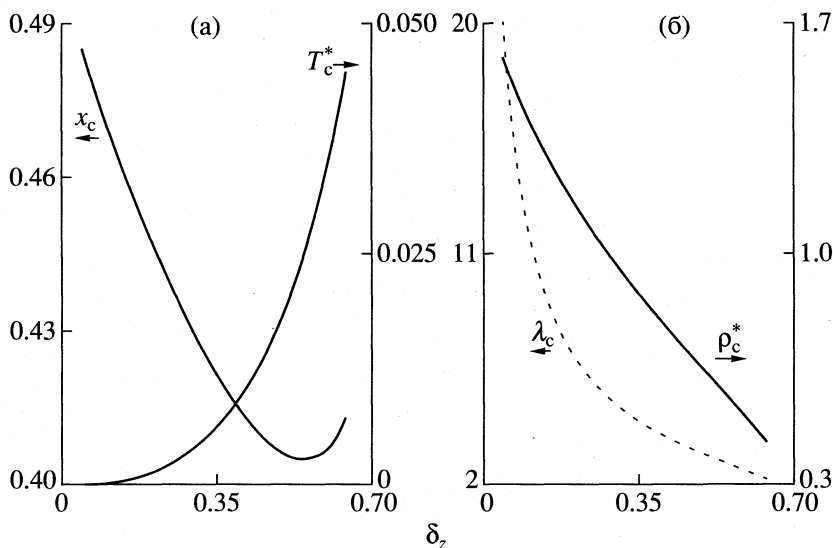


Рис. 1. Критические параметры примитивной бинарной модели в среднесферическом приближении: а – критическая температура  $T_c^* = \epsilon dkT_c/e^2$  и концентрация  $x_c$ ; б – приведенная критическая плотность  $\rho_c^* = \rho_c d^3$  и параметр экранирования  $\lambda_c$ .

Окончательно, используя (6)–(8), получим уравнение спинодали:

$$\frac{1}{\beta_s^* c_s (1 - c_s)} = \frac{\alpha_s \delta_z^2 (2 + \delta_z)^2}{4(1 + \lambda_s)^2 (1 + 2\lambda_s) \zeta_s} \times \left[ 1 + \frac{\alpha_s \lambda_s^2 (1 - \eta_s)^4}{24\eta_s (1 + 2\eta_s)^2 (1 + 2\lambda_s) \zeta_s - \zeta_s^2 \alpha_s \lambda_s^2 (1 - \eta_s)^4} \right] \quad (9)$$

В области  $\delta_z \approx Z_i$  критические температуры велики, и температурная зависимость коэффициента при  $[\delta_z(2 + \delta_z)]^2$  незначительна, что обеспечивает, в частности, классический или среднеполевой характер предсказания для критичности. Подчеркнем, что зависимость приведенной критической температуры  $T_c^* = \epsilon dkT_c/e^2$  является универсальной для любых значений диаметра и диэлектрической постоянной в рамках выбранного приближения статистической теории.

При  $\delta_z \ll 1$  критическая температура должна быть мала. В этой области параметров уравнение (9) можно существенно упростить. В частности,  $\lambda \approx (\alpha/2)^{1/2}$ , и из уравнения состояния имеем

$$(1 - \eta)^4 \approx [18(\eta + \eta^2 + \eta^3)]^{4/3} / 6\eta\beta^* \quad (10)$$

Следует отметить, что РУ-теория дает формальную возможность рассматривать жидкость при значениях коэффициента упаковки вплоть до единицы. В области  $\eta_{\max} = 0.74$  (плотнейшая упаковка ГЦК или ГПУ) такое рассмотрение теряет смысл, однако, для качественного анализа проблемы расслаивания воспользуемся этой возможностью. Из низкотемпературной асимптотики

(10) следует, что характерным малым параметром, пропорциональным температуре, является  $(1 - \eta)^4$ . Поэтому второе слагаемое в (9) не дает заметного вклада в этой области. Учитывая сделанные замечания, получим после соответствующих упрощений

$$T_s^* = \frac{1}{\sqrt[3]{6}} [c_s (1 - c_s) \delta_z^2]^{4/3} \quad (11)$$

Так как максимум этой температуры достигается при  $x_c \approx 0.5$ , имеем простую оценку критической температуры

$$T_c^* = \frac{1}{\sqrt[3]{32}} \delta_z^{8/3} \approx 0.087 \delta_z^{8/3} \quad (12)$$

Используя низкотемпературную асимптотику для спинодали, получаем критическую концентрацию

$$x_c = \frac{(\delta_z^2 + 32\delta_z + 16)^{1/2} - 4 - \delta_z}{6\delta_z} \approx \frac{1}{2} - \frac{5}{16} \delta_z (1 - \delta_z) + \dots \quad (13)$$

Выражение (13) показывает смещение максимума купола несмешиваемости в сторону компонента с меньшими значениями заряда на ионах. Такая тенденция к смещению купола несмешиваемости при зарядовых отличиях качественно просматривается и в эксперименте [4, 5].

Для случая произвольных значений  $\delta_z$  необходимо численно решать соответствующие уравне-

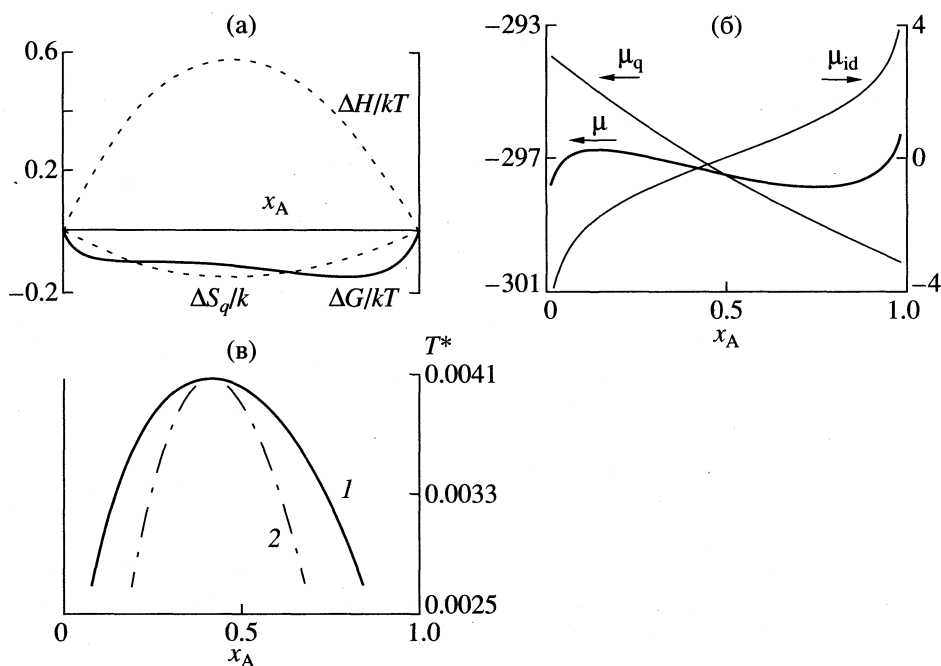


Рис. 2. Концентрационные зависимости термодинамических характеристик при зарядовом отличии  $\delta_z = 0.3$ : а – интегральные энтальпия, энтропия и энергия Гиббса смешения; б – различные вклады в обменный химический потенциал; в – купол несмешиваемости (1) и спинодаль (2).

ния. Задача расчета критических параметров сводится к системе трех нелинейных алгебраических уравнений: 1) уравнение спинодали, 2) условие максимума спинодали, 3) уравнение состояния. На рис. 1 приведены результаты расчета. Следует отметить, что верхние значения  $\delta_z$ , до которых удается проделать расчет, ограничены фазовыми переходами жидкость–пар. Критическая температура этих фазовых переходов составляет в этом приближении 0.078 [1], а температура испарения при нормальном давлении лежит еще ниже. Интересно, что критическая концентрация при  $\delta_z \approx 0.45$  проходит через минимум.

Данные рис. 2 иллюстрируют результаты расчетов тех термодинамических характеристик, которые существенны для понимания механизма несмешиваемости таких ионных систем. Концентрационные зависимости были вычислены при постоянной температуре ( $T^* = 0.5 T_c^*$ ), атмосферном давлении и значении  $\delta_z = 0.3$ . Как видно, зарядовые отличия обуславливают большие эндотермические эффекты при смешении, что при низких температурах приводит к возникновению двух минимумов на графике интегральной энергии Гиббса (рис. 2а). Интересно, что кулоновский вклад в энтропию отражает тенденцию к упорядочению раствора, т.е. указывает на сегрегацию ионов со “своими” противоионами. Приблизительно линейная зависимость кулоновского вклада в обменный химический потенциал формирует характерную S-образную форму полного обмен-

ного потенциала (рис. 2б). На рис. 2в показан купол несмешиваемости (бинодаль) и спинодаль для рассматриваемого зарядового отличия. Бинодаль рассчитывалась с помощью стандартных условий равновесия [13] (равенство химических потенциалов компонентов в двух сосуществующих фазах и равновесие по давлению).

Механизм расслаивания двух ионных жидкостей с различающимися значениями зарядов на ионах можно сформулировать следующим образом. Различия в экранирующей способности ведут к предпочтению окружения, обогащенного ионами противоположного знака с большим значением заряда. В результате катион с большим зарядом будет стараться окружить себя “своими” анионами, и наоборот. При высоких температурах такая тенденция к сегрегации подавлена хаотическим тепловым движением. При низких температурах системе, напротив, становится выгодно довести сегрегацию до распада раствора на две фазы с различающимися концентрациями. В области малых зарядовых отличий эта тенденция к сегрегации весьма слаба и в результате зависимость критической температуры от разности в зарядах при малых отличиях имеет нетривиальный вид:  $T_c \sim \delta_z^{8/3}$ . Показано, что критическая концентрация (положение максимума купола несмешиваемости) смещается в сторону компонента с меньшими значениями зарядов на ионах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fisher M.E. // J. Statist. Phys. 1994. V. 75. № 1. P. 1.
2. Fisher M.E., Levin I. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. № 23. P. 3826.
3. Margheritis C., Flor G., Sinistri C. // Z. Naturforsch. 1973. B. 28A. № 8. S. 1329.
4. Margheritis C., Flor G., Sinistri C. // Ibid. 1970. B. 25A. № 10. S. 1484.
5. Margheritis C., Flor G., Sinistri C. // Ibid. 1971. B. 26A. № 8. S. 1322.
6. Waisman E., Lebowitz J.L. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 6. P. 3086.
7. Waisman E., Lebowitz J.L. // Ibid. 1972. V. 56. № 6. P. 3093.
8. Blum L. // Mol. Phys. 1975. V. 30. № 5. P. 1529.
9. Blum L., Нøye J.S. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 13. P. 1311.
10. Blum L. // Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives. V. 5 / Eds by H. Eyring, D. Henderson. N.Y.: Acad. Press, 1980. P. 1.
11. Де Жен П.-Ж. Идеи скэйлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 285 с.
12. Lebowitz J.L., Rowlinson J.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 1. P. 133.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 541.64:532.77

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ  
САМОДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ  
В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА

© 1999 г. В. А. Севрюгин, Г. И. Васильев, В. Д. Скирда

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 21.07.98 г.

Проведен анализ концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии молекул ряда углеводородных растворителей в растворах полидиметилсилоксана. Предложена “рациональная” шкала концентраций, в которой возможно сравнение экспериментально полученных концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии растворителей и высказаны предположения о факторах их определяющих.

Обычно при обсуждении экспериментально полученных концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии  $D_s(c)$  молекул растворителя в полимерных растворах их аппроксимируют эмпирическими зависимостями типа [1]

$$D_s(c) = D_0 \exp(-Kc), \quad (1)$$

где  $D_0$  – коэффициент самодиффузии чистого растворителя;  $K$  – параметр, величина которого определяется свойствами как растворителя, так и растворенной полимерной компоненты;  $c$  – концентрация полимера в растворе. В качестве концентрации  $c$  часто [1, 2] используется объемная концентрация полимера. В [2] была предпринята попытка обосновать наличие экспоненциальной зависимости вида (1) и определить величину  $K$  через молекулярно-кинетические параметры полимерных макромолекул и молекул растворителя. Однако, на наш взгляд, интерпретация концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии молекул растворителя в полимерных растворах еще представляет собой проблему, требующую разрешения. Составной частью этой проблемы является и обоснованный выбор рациональной шкалы концентраций [3], что позволило бы проводить сопоставление экспериментально получаемых концентрационных зависимостей  $D_s(c)$  для различных растворителей в различных полимерных растворах.

В данной работе обсуждаются концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул ряда углеводородных растворителей в растворах полидиметилсилоксана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись растворы полидиметилсилоксана (ПДМС) с молекулярной массой  $M = 730000$ . В качестве растворителей были использованы нормальные углеводороды в ря-

ду от гексана до цетана с числом атомов углерода в молекулах от 6 до 16, а также циклогексан (ЦГС). Температура измерений 313 К.

Коэффициенты самодиффузии растворителя определялись из диффузионных затуханий сигнала спинового эха, получаемых методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля методикой “стимулированного эха”. Подробное описание методики измерений имеется в [1, 4]. Концентрационный ряд исследуемых растворов готовился как ряд отношений  $m_p/m_s$  – массы полимера к массе растворителя в растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлены полученные нами зависимости от концентрации коэффициентов са-

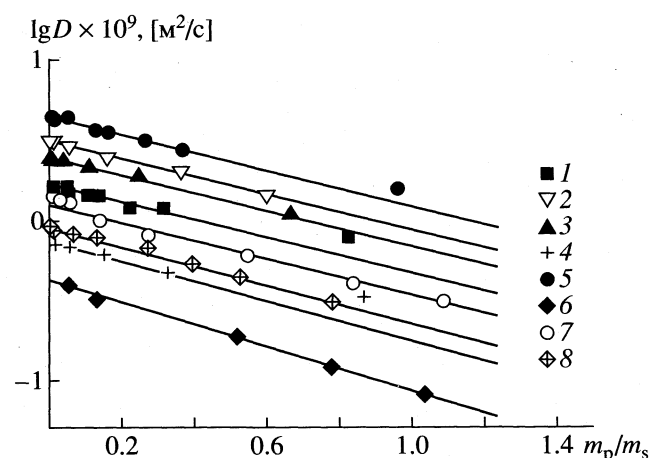


Рис. 1. Концентрационные зависимости  $D_s(m_p/m_s)$  коэффициентов самодиффузии: 1 – циклогексана, 2 – гептана, 3 – октана, 4 – тридекана, 5 – гексана, 6 – цетана, 7 – декана, 8 – додекана в растворах ПДМС с  $M = 730000$  при температуре 313 К. Сплошными линиями показана аппроксимация зависимостей  $D_s(m_p/m_s)$  выражением (1).

модиффузии  $D_s(m_p/m_s)$  используемых нами растворителей в растворах ПДМС. Из представленных на этом рисунке зависимостей видно, что при умеренных концентрациях растворов они действительно могут быть аппроксимированы экспоненциальными зависимостями вида (1).

На рис. 2, в виде зависимости от числа атомов углерода  $n_C$  в молекулах углеводородных растворителей, представлены значения величин параметра  $K_m$ , определенные из аппроксимации выражением (1) концентрационных зависимостей  $D_s(m_p/m_s)$ . Из рис. 2 видим, что величины параметра  $K_m$  имеют вполне определенную зависимость от размеров молекул углеводорода. Следует отметить, что в работе [2] при обсуждении концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии различных растворителей в растворах ряда полимеров, с использованием “объемной” шкалы концентрации  $\varphi \propto V_p/V_s$ , было обнаружено возрастание, с увеличением размеров молекул растворителя, параметра  $K_\varphi$  экспоненциальной аппроксимации (1) зависимостей  $D_s(\varphi)$ . На рис. 3 представлены величины параметра  $K_V$ , полученные нами при аппроксимации выражением (1) концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии углеводородов в исследуемых растворах ПДМС с использованием “объемной” шкалы концентраций  $c = V_p/V_s$ . Как видим, полученная зависимость  $K_V$  от  $n_C$ , в отличие от предсказываемой в работе [2], оказывается убывающей. В связи с этим отметим, что при построении нами шкалы “объемных” концентраций, как в [2] и [4], использовались величины плотности полимера и растворителя, взятые для их нативных состояний. Но поскольку плотность углеводородов зависит от их молекулярной массы [5], то это должно быть учтено при интерпретации зависимостей  $K_\varphi$  ( $K_V$ ) от молекулярной массы и размеров молекул растворителя. С другой стороны, очевидно, что отношение масс компонентов раствора, как и отношение их объемов, пропорционально мольному отношению или отношению числа молекул компонентов в растворе. Исходя из этого и попытаемся провести анализ полученных экспериментальных результатов.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Модельные представления.** Будем полагать, что в исследуемых полимерных растворах, в области умеренных концентраций, коэффициент самодиффузии молекул растворителя подчиняется соотношению Эйнштейна

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

где  $l$  – корреляционная величина трансляционного перемещения молекулы за характерное корреляционное время  $\tau$ . В общем случае величины  $l$  и  $\tau$  являются некоторыми функциями concentra-

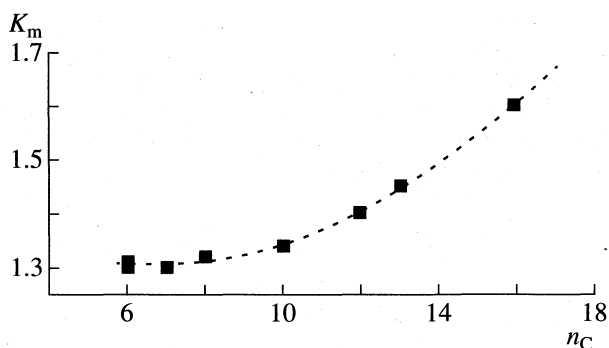


Рис. 2. Величины параметра  $K_m$ , как зависимость от числа  $n_C$  атомов углерода в молекулах углеводородов, полученные из аппроксимации выражением (1) зависимостей  $D_s(m_p/m_s)$ , представленных на рис. 1.

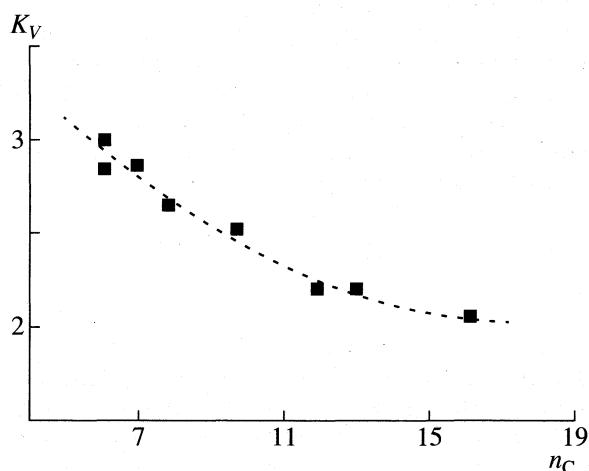


Рис. 3. Величины параметра  $K_V$ , как зависимость от числа  $n_C$  атомов углерода в молекулах углеводородов, полученные из аппроксимации выражением (1) зависимостей  $D_s(c)$  молекул углеводородов в растворах ПДМС в “объемной” шкале концентраций  $c = V_p/V_s$ .

ции раствора и определяют концентрационную зависимость  $D_s(c)$ . В разбавленных растворах с концентрацией  $c$  среднее квадратичное перемещение молекул растворителя  $\langle L^2(c) \rangle$  за некоторое время  $t$  можно определить выражением

$$\langle L^2(c) \rangle = l^2(c)(t/t_c(c)), \quad (3)$$

в котором  $l^2(c)$  – среднее квадратичное смещение молекул растворителя между двумя последовательными взаимодействиями с частицами растворенной компоненты, а  $t_c(c)$  – интервал времени между такими взаимодействиями (характерное время перемещения  $l^2(c)$ ). Выражение (3) удобнее переписать в виде

$$\langle L^2(c) \rangle / t = \frac{l^2(c)}{t(c)}. \quad (4)$$

Если рассмотреть гипотетический “раствор”, в котором в качестве “частиц растворенной компоненты” выступают некоторые случайно распределенные в пространстве, последовательно проиндексированные, положения молекулы растворителя, то выражение (4) приобретает вид

$$\langle L^2(c) \rangle / t = \frac{l^2(c)}{t(c)} = \frac{l_0^2(c)}{t_0(c)} = D_0, \quad (5)$$

где  $D_0$  – коэффициент самодиффузии в чистом растворителе. В связи с этим очевидно, что для реального раствора концентрационная зависимость величин  $l^2(c)$  и  $t(c)$  в (4) должна определяться не только пространственным распределением растворенной компоненты в растворе, но и особенностями взаимодействий молекул растворителя и растворенной компоненты. Для характеристики взаимодействий молекул растворителя и растворенной компоненты введем функцию  $\lambda(kc)$ , характеризующую, пока в самом простом случае, какой-либо единственный тип взаимодействия, в которой  $k$  – параметр этого взаимодействия. При этом выражение (4) запишем в виде

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

или

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

Очевидно, (5) и (6) будут согласованы, если положить, что при любых  $k$  и  $c$  функция  $\lambda(kc)$  положительна и при  $kc = 0$  значение  $\lambda(kc)$  равно единице. Этим свойствам удовлетворяет показательный вид функции  $\lambda(kc) \propto \exp(kc)$  и выражение (7) можно записать как

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

В случае многокомпонентного раствора, с различными типами взаимодействия молекул растворителя с молекулами растворенных компонент, выражение для коэффициента самодиффузии растворителя, в зависимости от концентрации, очевидно запишется в виде

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

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

Из самых общих соображений, в соответствии с выражением (6), можно рассматривать два основных типа взаимодействия молекул растворителя с растворенной компонентой. Во-первых, это взаимодействия, проявляющиеся в изменении геометрических (стерических) параметров элементарных трансляционных смещений молекул растворителя при взаимодействии с растворенной компонентой (величины и/или направления эле-

ментарных диффузионных смещений); и, во-вторых, это “энергетические–сольватационные” взаимодействия (электростатические, заряддипольные, водородные связи и т.д.), проявляющиеся, в основном, в изменении временных параметров трансляционных смещений молекул растворителя. Вводя для отмеченных случаев соответствующие им интегральные параметры  $K_{st}$  – стерического и  $K_{sol}$  – “сольватационного” взаимодействия, выражение для концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии молекул растворителя в разбавленных растворах с одной растворенной компонентой в самом общем виде запишется как

$$D_s(c) = D_0 \exp(K_{st} c_{st} + K_{sol} c_{sol}), \quad (10)$$

где  $c_{st}$  и  $c_{sol}$  – величины, определяющие концентрационную шкалу соответствующего типа взаимодействия.

**Определение явного вида параметров взаимодействия.** Явный вид параметров  $K_{st}$  и  $K_{sol}$  для конкретных систем можно найти из модельных представлений трансляционной подвижности молекул растворителя в растворе. Как показано выше, в соответствии с выражением (8), зависимость  $D_s(c)$  можно выразить соотношением

$$D_s(c) = l^2(c) / \tau(c) = (l_0^2 / \tau_0) \exp(Kc). \quad (11)$$

Здесь опять можно выделить два возможных варианта построения модели. Во-первых, это модель, соответствующая случаю, когда корреляционная длина трансляционного перемещения молекул растворителя не изменяется при взаимодействии и остается равной величине  $l_0$ , но при этом изменяется величина корреляционного времени трансляционного перемещения и зависимость  $D_s(c)$  по сути определяется концентрационной зависимостью  $\tau(c)$ . Для этого случая выражение (11) переписывается в виде

$$D_s(c) = l_0^2 / \tau(c) = (l_0^2 / \tau_0) \exp(K_{sol} c). \quad (12)$$

Обозначим среднее время “жизни” молекулы растворителя на сольватационном центре полимерной молекулы –  $\tau_{sol}$ , а характерное время трансляционной подвижности молекул в структуре чистого растворителя –  $\tau_0$ . Если при некоторой концентрации раствора вероятность молекуле растворителя оказаться связанной с центром сольватации –  $p_{sol}$ , то зависимость от концентрации среднего характеристического времени ( $\tau$ ) трансляционной подвижности молекул растворителя в растворе можно определить выражением

$$\frac{1}{\langle \tau \rangle} = \frac{1}{\tau_0} \left[ 1 + \left( \frac{\tau_0}{\tau_{sol}} - 1 \right) p_{sol} \right]. \quad (13)$$

Принимая, что характеристическая величина трансляционного перемещения молекул раство-

рителя в любом состоянии равна  $l_0$  для концентрационной зависимости коэффициента самодиффузии молекул растворителя в растворе, в соответствии с (11), получим

$$D_s(c) = (l_0^2/\tau_0)[1 + (\tau_0/\tau_{sol} - 1)p_{sol}]. \quad (14)$$

Отсюда при  $(\tau_0/\tau_{sol} - 1)p_{sol} < 1$ , в соответствии с (12), получаем

$$D_s(c) = D_0 \exp[(\tau_0/\tau_{sol} - 1)p_{sol}]. \quad (15)$$

Другая модель вытекает из представления концентрационной зависимости  $D_s(c)$  в виде

$$D_s(c) = l^2(c)/\tau_0 = (l_0^2/\tau_0) \exp(K_{st}c) \quad (16)$$

и соответствует случаю раствора со стерически препятствиями. В этом случае будем полагать, что характерное время трансляционных перемещений не зависит от концентрации, и результат взаимодействия молекул растворителя с препятствием будем рассматривать как наличие корреляции между направлениями элементарных трансляционных смещений (скачков) непосредственно до и после взаимодействия с препятствием. Рассматривая среднеквадратичное перемещение молекулы растворителя  $\langle L^2(c) \rangle$  за время  $t$  как векторную сумму элементарных перемещений величиной  $l_0$ , можно для  $\langle L^2(c) \rangle$  записать выражение

$$\langle L^2(c) \rangle = nl_0^2 + 2ml_0^2 \overline{\cos \theta}, \quad (17)$$

где  $n$  – общее число трансляционных перемещений величиной  $l_0$ , а  $m$  – число пар перемещений, коррелированных за счет взаимодействия с препятствиями. Угол  $\theta$  – угол между направлениями трансляционных перемещений непосредственно до и после взаимодействия с препятствием. Величина  $m/n$  при  $m \ll n$  имеет смысл вероятности  $p_{st} = \lim_{n \rightarrow \infty} (m/n)$  молекуле растворителя испытать взаимодействие с растворенной компонентой. При этом в соответствии с (17) выражение (16) можно записать как

$$D_s(c) = D_0(1 + 2 \overline{\cos \theta} p_{st}). \quad (18)$$

При рассмотрении стерического фактора, при сильном различии подвижности молекул растворителя и стерических препятствий, кроме чисто “геометрического” эффекта, необходимо учесть и возможное увеличение, по сравнению с временем  $\tau_0$  для чистого растворителя, характеристического времени  $\tau_{st}$  трансляционной подвижности молекул растворителя находящихся в непосредственном контакте со стерическим препятствием. Учет этого эффекта можно произвести аналогично тому, как это было сделано при рассмотрении “сольватационного” фактора и дополнить выражение (18) слагаемым  $[1 + (\tau_0/\tau_{st} - 1)p_{st}]$ . Тогда

да окончательно для стерического взаимодействия можно записать

$$D_s(c) = D_0\{1 + [2 \overline{\cos \theta} + (\tau_0/\tau_{st} - 1)]p_{st}\}, \quad (19)$$

из которого, полагая, что  $[2 \overline{\cos \theta} + (\tau_0/\tau_{st} - 1)]p_{st} < 1$ , окончательно следует

$$D_s(c) = D_0 \exp\{[2 \overline{\cos \theta} + (\tau_0/\tau_{st} - 1)]p_{st}\}. \quad (20)$$

Таким образом, объединяя (20) и (15) в самом общем случае получим выражение, соответствующее выражению (10), для концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии молекул растворителя в растворе полимера при наличии обоих рассмотренных типов взаимодействия

$$D_s(c) = D_0 \exp\{[2 \overline{\cos \theta} + (\tau_0/\tau_{st} - 1)]p_{st} + (\tau_0/\tau_{sol} - 1)p_{sol}\}. \quad (21)$$

В этом выражении в качестве концентрации раствора выступают величины вероятностей  $p_{st}$  и  $p_{sol}$  (аналоги величин  $c_{st}$  и  $c_{sol}$  в выражении (10)), которые, в общем случае, могут не совпадать как по физической сути, так и по величине, особенно при наличии специфических центров взаимодействия.

**Анализ концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии растворителя в растворах ПДМС.** Особенностью исследуемых растворов ПДМС является отсутствие каких-либо специфических взаимодействий молекул используемых нами растворителей с макромолекулами ПДМС. Поэтому вероятности  $p_{st}$  и  $p_{sol}$  можно рассматривать как вероятности контакта молекулы растворителя с полимерной цепью. Эта вероятность будет равна отношению числа молекул  $N_{sol}$  растворителя, находящихся в непосредственном контакте с полимерными макромолекулами к общему числу  $N_s$  молекул растворителя в растворе. Для полимерного раствора число  $N_{sol}$  можно определить, зная число полимерных цепей  $N_p$  и так называемое число сольватации  $z_{sol}$ . Тогда величина  $N_{sol}/N_s$  может определяться соотношением  $N_{sol}/N_s = z_{sol}N_p/N_s$ , а выражение (20) будет иметь вид

$$D_s(c) = D_0 \exp\{[2 \overline{\cos \theta} + (\tau_0/\tau_{st} - 1)] \times (z_{sol}N_p/N_s)\}. \quad (22)$$

Для интерпретации экспериментальных концентрационных зависимостей в выражении (22) априори можно попытаться определить величину  $z_{sol}$ . Поскольку, как мы отмечали, для исследуемых нами растворов ПДМС нет выделенных центров взаимодействия молекул растворителя с макромолекулами, за величину  $z_{sol}$  можно принять количество молекул растворителя, которые покрывают полимерную цепь по всей ее контурной длине сплошным мономолекулярным слоем (гео-

Геометрические ван-дер-ваальсовские параметры молекул нормальных углеводородов и ПДМС:  $V$  – ван-дер-ваальсовский объем;  $l, d$  – длина и поперечный диаметр;  $S_{\square}, S_{\circ}$  – площади поперечного и “продольного” сечения;  $z_{\text{sol}}$  – сольватационное число в растворе ПДМС с  $M = 730000$

Соединение	$V \times 10^{10}, \text{м}^3$	$l \times 10^{10}, \text{м}$	$d \times 10^{10}, \text{м}$	$S_{\square} \times 10^{10}, \text{м}^2$	$S_{\circ} \times 10^{10}, \text{м}^2$	$z_{\text{sol}}$
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	102.6	–	5.8	26.5	–	31632
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	115.4	7.35	4.4	15.2	32.9	29162
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	132.5	8.6	4.4	15.2	35.1	24920
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	150.0	9.9	4.4	15.2	43.5	21756
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	183.8	12.3	4.4	15.2	53.8	19363
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	218.0	14.9	4.4	15.2	64.2	14434
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	235.1	16.0	4.4	15.2	69.4	13307
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	286.4	19.9	4.4	15.2	85.1	10794
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{—Si—O—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	72.1	3.1	5.4	23.2	16.9	–
ПДМС-730000	709667	30620	7.0	38.9	214340	–

метрическая трактовка сольватного числа). В такой трактовке величины  $z_{\text{sol}}$  для всех использованных растворителей несложно определить исходя из значений геометрических параметров межатомных связей и ван-дер-ваальсовских объемов атомных групп [6]. При определении величин  $z_{\text{sol}}$  мы полагали, что, как и в случаях смесей полимер-гомологов с сильно различающимися размерами молекул (молекулярными массами) [7], в исследуемых растворах ПДМС линейные молекулы растворителя агрегируются вокруг полимерной цепи с преимущественной ориентацией вдоль цепи. В таблице представлены рассчитанные нами величины линейных размеров и объ-

емов полимерных макромолекул и молекул углеводородов. В этой же таблице представлены и рассчитанные для ПДМС с  $M = 730000$  значения  $z_{\text{sol}}$  каждого растворителя.

На рис. 4, в концентрационной шкале  $c = z_{\text{sol}} N_p / N_s$ , представлены концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии  $D_s(c)$  исследуемого ряда растворителей в растворах ПДМС. Как видим из рис. 4, концентрационные зависимости  $D_s(z_{\text{sol}} N_p / N_s)$  исследуемых растворителей при  $z_{\text{sol}} N_p / N_s \leq 1$  также хорошо аппроксимируются экспоненциальными зависимостями вида

$$D_s(z_{\text{sol}} N_p / N_s) = D_0 \exp(-K_{\text{st}}(z_{\text{sol}} N_p / N_s)). \quad (23)$$

На рис. 5, как зависимость от числа атомов углерода  $n_c$  молекул растворителя, представлены значения параметра  $K_{\text{st}}$ , определенные для исследуемых растворов из аппроксимационного выражения (23). Как видим, величина параметра  $K_{\text{st}}$  для углеводородных растворителей с числом атомов углерода в цепи от 6 до 16, в пределах погрешностей аппроксимации, не зависит от числа атомов углерода в молекуле растворителя и равна  $0.45 \pm 0.023$ . Таким образом, согласно выражению (22), получаем, что  $[2 \cos \theta + (\tau_0 / \tau_{\text{st}} - 1)] = -0.45$ . Несложно показать, что для случаев, когда при стерическом взаимодействии реализуются условия от чисто возвратных перемещений молекул до равновероятных в телесном угле  $2\pi$ , величина  $\cos \theta$  изменяется в пределах от  $-1$  до  $-0.25$ . Отсюда следует, что если полагать величину отношения  $\tau_0 / \tau_{\text{st}}$  равной единице, величина  $K_{\text{st}} \approx 0.45$  может быть обеспечена эффектом “плоскостных” стерических препятствий для молекул растворителя со стороны полимерной цепи. Такой вывод

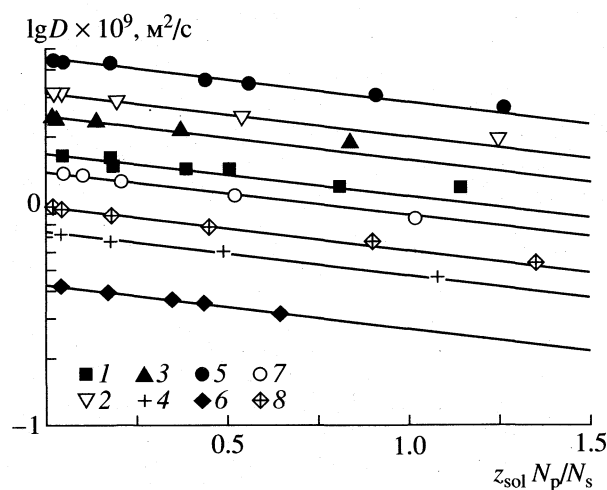


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии  $D_s(z_{\text{sol}} N_p / N_s)$ : 1 – циклогексана, 2 – гептана, 3 – октана, 4 – тридекана, 5 – гексана, 6 – декана, 7 – декана, 8 – додекана в растворах ПДМС.



кажется вполне логичным, поскольку рассчитанные нами поперечные размеры молекул растворителя (таблица) меньше поперечного размера скелета цепи ПДМС. С другой стороны величина  $K_{st} \approx 0.45$  может быть обеспечена и чисто временным эффектом стерического взаимодействия, поскольку из самых общих представлений для случая плоскостных неподвижных препятствий, обычно полагают величину  $\tau_0/\tau_{st} = 0.5$ .

Здесь следует отметить, что используемые нами значения  $z_{sol}$  являются верхней, предельной оценкой, соответствующей представлению "плотной упаковки" молекул растворителя в сольватной оболочке полимерной цепи. У нас нет каких-либо объективных критериев для введения параметров "упаковки" молекул сольватной оболочки, как нет и других, независимых способов оценки величин  $\cos\theta$  и  $\tau_0/\tau_{st}$ . С другой стороны, возвращаясь к рассмотренным здесь модельным представлениям, следует отметить, что если трансляционные перемещения углеводородных молекул с малым числом атомов углерода (6–10) еще можно представить как совокупность последовательных скачков на расстояния порядка диаметра молекул, то для углеводородных молекул с числом атомов углерода  $n_C > 12$  такие представления кажутся неправдоподобными. Более того, поскольку для углеводородов с  $n_C > 12$  проявляются уже олигомерные свойства, то для них теряется ясный для малых молекул смысл величин  $\cos\theta$  и  $\tau_0/\tau_{st}$ . В связи с этим за основной результат проведенного анализа концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии молекул растворителя в растворах ПДМС, по-видимому, следует принять то, что предложенная шкала концентраций  $c = z_{sol}N_p/N_s$  позволяет произвести сравнение концентрационных зависимостей ко-

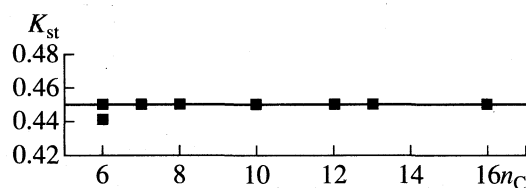


Рис. 5. Значения параметра  $K_{st}$ , определенные из аппроксимации выражением (23) концентрационных зависимостей  $D_s(z_{sol}N_p/N_s)$  в исследуемых растворах, как зависимость от числа атомов углерода в молекулах углеводородных растворителей.

эффициентов самодиффузии различных растворителей в полимерном растворе и высказать предположения о факторах их контролирующих.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-32668а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во КГУ, 1987. С. 223.
2. Пименов Г.Г., Згадзай О.Э. // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27Б. № 12. С. 899.
3. Современные проблемы химии растворов / Под ред. Б.Д. Березина. М.: Наука, 1986. С. 261.
4. Васильев Г.И., Скирда В.Д. // Высокомолекуляр. соединения. 1995. Т. 37Б. № 1. С. 143.
5. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Кн. 1. М.: Химия, 1974. С. 623.
6. Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981. С. 119.
7. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. С. 300.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ КРИВАЯ  
ОСНОВНОГО ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ ДИМЕРА МЕДИ

© 1999 г. А. Д. Смирнов

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва

Поступила в редакцию 02.07.98 г.

Для основного электронного состояния молекулы  $^{63}\text{Cu}_2$  построена кривая потенциальной энергии. Нижняя часть потенциальной кривой аппроксимирована моделью возмущенного осциллятора Морзе, средняя часть – моделью Ридберга–Клейна–Риса. Область потенциальной кривой при больших значениях межатомного расстояния аппроксимирована уравнением Ван-дер-Ваальса. Надежность потенциальной кривой проверена сравнением значений колебательной энергии и вращательных постоянных, рассчитанных из экспериментальных данных и полученных при решении радиального волнового уравнения. На основе найденной потенциальной кривой рассчитаны значения констант центробежного искажения, данные по которым в литературе отсутствуют.

Потенциальная кривая является фундаментальной характеристикой молекулы. Каждому электронному состоянию молекулы отвечает своя кривая потенциальной энергии, которая для устойчивого состояния характеризуется соответствующими параметрами (равновесное межатомное расстояние, энергия диссоциации). Кроме того, каждое устойчивое электронное состояние обладает своей системой колебательных и вращательных уровней энергии, при переходах между которыми образуется электронно-колебательно-вращательный спектр, характер которого (его положение, интенсивность) определяются, прежде всего, формой и взаимным расположением потенциальных кривых комбинирующих электронных состояний. Для описания колебательно-вращательного движения двухатомной молекулы в квантовой механике используется модель колеблющегося ротора, для которого собственные значения  $E_{v,j}$  и собственные функции  $\Psi_{v,j}(r)$  удовлетворяют радиальному волновому уравнению

$$\left[ -\beta \frac{d^2}{dr^2} + U_{v,j}(r) \right] \Psi_{v,j}(r) = E_{v,j} \Psi_{v,j}(r), \quad (1)$$

где  $\beta = h/8\pi^2\mu$ ,  $\mu$  – приведенная масса молекулы,  $v, j$  – колебательное и вращательное квантовые числа,  $U_{v,j}(r)$  – эффективный потенциал молекулы

$$U_{v,j}(r) = U_{v,0}(r) + \beta j(j+1)/r^2. \quad (2)$$

Первое слагаемое соотношения (2) определяет потенциальную кривую невращающейся молекулы, второе – учитывает вращение. Колебательно-вращательная энергия двухатомной молекулы, полученная в результате решения уравнения

(1), при заданной функции  $U_{v,j}(r)$ , может быть представлена в виде

$$E_{v,j} = G_v + B_v[j(j+1)] - D_v[j(j+1)]^2 + H_v[j(j+1)]^3 + \dots, \quad (3)$$

где  $G_v$  – колебательная энергия молекулы на колебательном уровне  $v$ ,

$$G_v = \omega_e(v+0.5) - \omega_e x_e(v+0.5)^2 + \omega_e y_e(v+0.5)^3 + \dots,$$

$B_v$  – вращательная постоянная,

$$B_v = B_e - \alpha_e(v+0.5) + \gamma_e(v+0.5)^2 + \dots,$$

$D_v, H_v$  – константы центробежного искажения,

$$D_v = D_e - \beta_e(v+0.5) + \pi_e(v+0.5)^2 + \dots,$$

$$H_v = H_e - \eta_e(v+0.5) + \dots,$$

где  $\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, B_e, \alpha_e, \gamma_e, D_e, \beta_e, \pi_e, H_e, \eta_e$  – спектроскопические молекулярные постоянные.

Экспериментально молекулярные постоянные определяются из анализа спектров [1]. Наряду с экспериментальными также широко используются методы расчета молекулярных постоянных [2–7]. Ниже рассмотрены использованные в данной работе методы расчета молекулярных постоянных.

Метод, основанный на использовании теории возмущений [2]. В этом методе колебательная энергия рассматривается как нулевое приближение к колебательно-вращательной энергии молекулы, а слагаемые, учитывающие вращение, определены как поправки более высоких порядков. Величины  $B_v, D_v, H_v$  определяются с помощью

колебательных волновых функций и колебательных энергий

$$B_v = \beta \langle v | r^{-2} | v \rangle, \quad (4)$$

$$D_v = \beta^2 \sum_{u \neq v} \frac{\langle u | r^{-2} | v \rangle^2}{(E_{u,0} - E_{v,0})^2}, \quad (5)$$

$$H_v = \beta^3 \sum_{t \neq v} \sum_{u \neq v} \frac{\langle v | r^{-2} | u \rangle \langle u | r^{-2} | t \rangle \langle t | r^{-2} | v \rangle}{(E_{u,0} - E_{v,0})(E_{t,0} - E_{v,0})} - \beta^2 B_v \sum_{u \neq v} \frac{\langle u | r^{-2} | v \rangle^2}{(E_{u,0} - E_{v,0})^2}, \quad (6)$$

$$\langle v | r^{-2} | v \rangle = \int_0^\infty r^{-2} \Psi_{v,0}(r) \Psi_{v,0}(r) dr.$$

Метод, использующий аппроксимацию с помощью полиномов разных степеней  $[j(j+1)]$  для эффективных значений вращательной постоянной и константы центробежного искажения [6, 7].

$$B_{v,j}^{\text{эф}} = \partial E_{v,j} / \partial [j(j+1)] = \beta \langle v, j | r^{-2} | v, j \rangle = B_v - 2D_v[j(j+1)] + 3H_v[j(j+1)]^2 + \dots, \quad (7)$$

$$D_{v,j}^{\text{эф}} = (B_{v,0}^{\text{эф}} - B_{v,j}^{\text{эф}}) / 2j(j+1) = D_v - (3/2)H_v[j(j+1)] + \dots \quad (8)$$

Молекулярные постоянные  $B_v$ ,  $D_v$ ,  $H_v$  определяются из коэффициентов аппроксимирующих функций (7), (8). Для расчета значений вращательной постоянной и констант центробежного искажения по соотношениям (4)–(8) необходимо знать волновые функции, которые получают решением радиального волнового уравнения (1) при заданной кривой потенциальной энергии  $U_{v,0}(r)$ . В данной работе была построена потенциальная кривая для основного электронного состояния

( $X^1 \Sigma_g^+$ ) молекулы  $^{63}\text{Cu}_2$  и на ее основе рассчитаны молекулярные постоянные  $E_v$ ,  $B_v$ ,  $D_v$ ,  $H_v$ . Выбор в качестве объекта данного исследования димера меди связан с тем, что в последнее десятилетие интенсивно ведутся работы по получению металлических кластеров переходных металлов и исследованию их физических и химических свойств.

Обширный обзор свойств гомо- и гетероядерных кластеров переходных металлов дан в работе [8]. Исследование свойств кластеров важно для понимания динамики изменения химической связи металл–металл при переходе от димерных молекул к кристаллическим решеткам металлов. С другой стороны, интерес к металлическим кластерам переходных металлов связан с их практическим применением. Они используются как эффектив-

ные катализаторы химических реакций [9]. Из димеров переходных металлов молекула  $\text{Cu}_2$  является наиболее простой. Атом меди в невозбужденном состоянии имеет электронную конфигурацию с полностью заполненным  $d$ -подуровнем и одним внешним электроном  $^2S(3d^{10}4s^1)$ . Наличие одного электрона на внешнем уровне делает электронную конфигурацию меди схожей с конфигурациями атомов водорода и щелочных металлов. Квантово-механические расчеты, проведенные методом молекулярных орбиталей, показали, что связь между атомами меди в димере является однократной и обусловлена образованием связующей молекулярной орбитали  $(4s\sigma_g)^2$  [10].

**Построение потенциальной кривой и расчет молекулярных постоянных.** Расчет молекулярных постоянных будет проведен тем точнее, чем точнее заданы волновые функции. Точность волновых функций определяется надежностью потенциальной кривой, используемой при решении волнового уравнения (1). В принципе, потенциальная кривая молекулы может быть получена решением электронного волнового уравнения. Однако вследствие значительных вычислительных трудностей точность и надежность таких расчетов для достаточно тяжелых молекул невысоки. Так, например, значения энергии диссоциации

молекул  $\text{Cu}_2$  ( $X^1 \Sigma_g^+$ ), рассчитанные из ab initio потенциальных кривых, отличаются от экспериментальной на 21% [10], 40% [11], частота колебания на 25% [10]. В этой связи получили большое распространение полуэмпирические методы, в которых  $U_{v,0}(r)$  определяется из спектроскопических данных [12–15]. Среди различных моделей потенциальных кривых двухатомных молекул чаще используется модель Ридберга–Клейна–Риса (РКР) [12, 14]. Потенциальная кривая РКР строится в виде набора классических поворотных точек  $R_{\min}$ ,  $R_{\max}$  для каждого колебательного уровня энергии. Для расчета поворотных точек необходимы данные об экспериментально наблюдаемых колебательных и вращательных уровнях энергии молекулы. Расчеты поворотных точек проводятся в приближении квазиклассического метода Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна (ВКБ), который, как известно, имеет низкую точность при малых значениях колебательной энергии молекулы (область минимума потенциальной кривой). Поэтому в данной работе реальная потенциальная кривая основного электронного состояния молекул  $\text{Cu}_2$  аппроксимировалась сложной функцией, состоящей из трех участков. Область минимума аппроксимировалась функцией возмущенного осциллятора Морзе (ВМ) [15, 16]

$$U_{v,0}(r) = V_e \left( y^2 + \sum_{n=4}^{\infty} b_n y^n \right), \quad (9)$$

**Таблица 1.** Колебательные и вращательные молекулярные постоянные  $X^1\Sigma_g^+$  состояния молекулы  $^{63}\text{Cu}_2$  по данным разных авторов

Постоянная (см <sup>-1</sup> )	[20–22]	[25]	[26–28]
$\omega_e$	266.1	266.36	266.43
$\omega_e x_e$	1.025	1.0172	1.035
$\omega_e y_e$	$0.8 \times 10^{-3}$	$0.486 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-3}$
$\omega_e z_e$			$-1.78 \times 10^{-5}$
$B_e$	0.10874	0.10877	0.10874
$\alpha_e$	$6.14 \times 10^{-4}$	$6.1086 \times 10^{-4}$	$6.14 \times 10^{-4}$

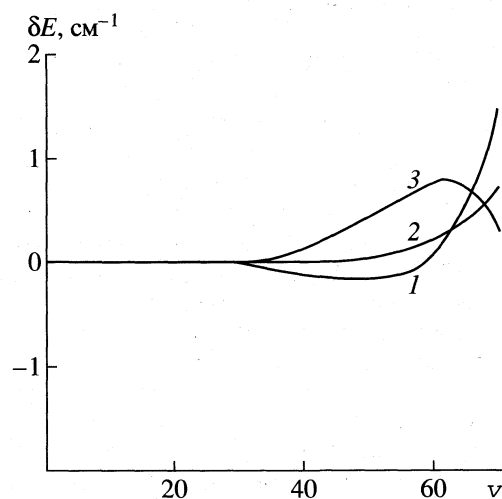
где  $y = 1 - \exp[-\alpha(r - r_e)]$ ,  $V_e$ ,  $\alpha$ ,  $b_n$  – параметры потенциальной кривой ВМ.

Для описания потенциальной кривой при больших  $r$  использовалась модель Ван-дер-Ваальса

$$U_{v,0}(r) = D_e - C_6/r^6 - C_8/r^8, \quad (10)$$

где  $D_e$  – энергия диссоциации.

В средней части потенциальной кривой использовалась модель РКР. Подобная форма представления потенциальной кривой использовалась в ряде работ [17–19] и оказалась эффективной. Электронный спектр молекулы  $^{63}\text{Cu}_2$  исследовался в различных условиях разными авторами, при высоких температурах в газовой фазе [20–22], при низких температурах в матрицах инертных газов [23, 24]. В ряде работ для получения спектра



**Рис. 1.** Сравнение значений колебательной энергии основного электронного состояния молекулы  $\text{Cu}_2$ , рассчитанных из молекулярных постоянных и полученных в результате решения колебательного волнового уравнения: 1 – результаты, полученные при использовании молекулярных постоянных из работы [27], 2 – из работы [25], 3 – из работы [22].

молекулы  $\text{Cu}_2$  использовались различные лазерные методики и спектральная техника высокого разрешения [25–28]. В табл. 1 приведены известные в литературе наиболее полные данные по колебательным и вращательным молекулярным постоянным основного электронного состояния димера меди. С использованием этих данных были построены три потенциальные кривые вышеописанного вида. Поворотные точки РКР ( $0 \leq v \leq 70$ ) и параметры потенциальной кривой ВМ были рассчитаны по программам, описанным в работах [14, 15]. Коэффициенты  $C_6$ ,  $C_8$  были рассчитаны методом наименьших квадратов при использовании значения  $R_{\max}$  ( $67 \leq v \leq 70$ ).

Из построенных потенциальных кривых была выбрана оптимальная. В качестве критерия выбора использовалась точность воспроизведения экспериментальных данных. Для этого на основе построенных потенциальных кривых было проведено решение уравнения (1). Полученные значения колебательной энергии  $E_{v,0}^{\text{расч}}$  сравнивались со значениями, рассчитанными из экспериментальных данных  $E_{v,0}^{\text{эксп}}$ . Результаты сравнения

$\delta E = E_{v,0}^{\text{эксп}} - E_{v,0}^{\text{расч}}$  приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, потенциальная кривая, построенная по данным работы [25], лучше других аппроксимирует экспериментальные данные. Характеристики этой потенциальной кривой представлены в табл. 2–4. Оптимальная кривая потенциальной энергии использовалась для расчета молекулярных постоянных димера меди ( $X^1\Sigma_g^+$ ). Численное интегрирование волнового уравнения проводилось в интервале 1.5–4.5 Å с переменным шагом интегрирования и последующим переходом к экстраполяционному пределу. Программа решения волнового уравнения на основе потенциальной кривой РКР описана в работе [14]. Максимальное число точек на интервале интегрирования  $N = 4000$ .

Интерполяция потенциальной кривой между поворотными точками осуществлялась кубическими сплайнами. В точках сшивания различных участков потенциальной кривой приравнивались как значения функций, так и их первые и вторые производные слева и справа от точек сшивания. Все расчеты проводились с двойной точностью. Проверка условия ортогональности рассчитанных колебательных волновых функций [1]

$$\int \Psi_{v,0}(r) \Psi_{u,0}(r) dr = 0 \quad (11)$$

$u \neq v$

показала, что интеграл перекрытия (11) не превышает величину  $2 \times 10^{-16}$  ( $0 \leq v \leq 70$ ), это характеризует высокую точность полученных волновых функций. Необходимые для расчета значений  $B_{v,j}^{\text{эф}}$  и  $D_{v,j}^{\text{эф}}$  колебательные волновые

Таблица 2. Поворотные точки потенциальной кривой РКР основного электронного состояния молекулы  $\text{Cu}_2$

$\nu$	$E_{\nu,0}^{\text{экср}}, \text{см}^{-1}$	$B_{\nu}^{\text{экср}}, \text{см}^{-1}$	$R_{\text{min}}, \text{Å}$	$R_{\text{max}}, \text{Å}$	$\nu$	$E_{\nu,0}^{\text{экср}}, \text{см}^{-1}$	$B_{\nu}^{\text{экср}}, \text{см}^{-1}$	$R_{\text{min}}, \text{Å}$	$R_{\text{max}}, \text{Å}$
0	132.97	0.10846	2.15883	2.28590	36	8390.65	0.08648	1.85209	3.08600
1	397.29	0.10785	2.11798	2.33876	37	8583.73	0.08586	1.84910	3.10482
2	659.59	0.10724	2.09145	2.37739	38	8774.89	0.08525	1.84619	3.12370
3	919.86	0.10663	2.07080	2.41022	39	8964.13	0.08464	1.84337	3.14264
4	178.11	0.10602	2.05359	2.43970	40	9151.44	0.08403	1.84063	3.16164
5	1434.33	0.10541	2.03870	2.46696	41	9336.84	0.08342	1.83796	3.18071
6	1688.54	0.10480	2.02548	2.49259	42	9520.33	0.08281	1.83537	3.19986
7	1940.73	0.10419	2.01359	2.51701	43	9701.91	0.08220	1.83284	3.21909
8	2190.91	0.10358	2.00275	2.54047	44	9881.58	0.08158	1.83038	3.23841
9	2439.08	0.10297	1.99277	2.56315	45	10059.34	0.08098	1.82799	3.25782
10	2685.24	0.10236	1.98353	2.58519	46	10235.20	0.08037	1.82566	3.27734
11	2929.40	0.10175	1.97490	2.60670	47	10409.17	0.07976	1.82339	3.29695
12	3171.55	0.10114	1.96682	2.62776	48	10581.24	0.07915	1.82118	3.31667
13	3411.71	0.10052	1.95922	2.64844	49	10751.41	0.07853	1.81902	3.33651
14	3649.88	0.09991	1.95203	2.66879	50	10919.70	0.07792	1.81692	3.35646
15	3886.05	0.09930	1.94523	2.68887	51	11086.09	0.07731	1.81487	3.37654
16	4120.23	0.09869	1.93877	2.70870	52	11250.61	0.07670	1.81287	3.39675
17	4352.43	0.9808	1.93262	2.72832	53	11413.24	0.07609	1.81092	3.41709
18	4582.64	0.09747	1.92674	2.74776	54	11573.99	0.07548	1.80902	3.43757
19	4810.87	0.09686	1.92113	2.76705	55	11732.87	0.07487	1.80717	3.45820
20	5037.13	0.09625	1.91576	2.78620	56	11889.88	0.07426	1.80535	3.47898
21	5261.41	0.09564	1.91061	2.80524	57	12045.02	0.07365	1.80358	3.49991
22	5483.72	0.09503	1.90566	2.82418	58	12198.29	0.07304	1.80186	3.52101
23	5704.06	0.09442	1.90090	2.84304	59	12349.69	0.07243	1.80017	3.54227
24	5922.43	0.09381	1.89633	2.86183	60	12499.24	0.07182	1.79852	3.56371
25	6138.84	0.09319	1.89192	2.88057	61	12646.92	0.07121	1.79691	3.58533
26	6353.30	0.09258	1.88766	2.89927	62	12792.76	0.07059	1.79534	3.60713
27	665.79	0.09197	1.88356	2.91793	63	12936.74	0.06998	1.79380	3.62691
28	6776.33	0.09136	1.87959	2.93658	64	13078.86	0.06937	1.79229	3.65131
29	6984.92	0.09075	1.87576	2.95521	65	13219.15	0.06876	1.79082	3.67370
30	7191.56	0.09014	1.87205	2.97384	66	13357.59	0.06815	1.78938	3.69631
31	7396.25	0.08953	1.86846	2.99248	67	13494.19	0.06754	1.78797	3.71913
32	7599.01	0.08892	1.86498	3.01112	68	13628.95	0.06693	1.78659	3.74217
33	7799.82	0.08831	1.86160	3.02980	69	13761.88	0.06632	1.78524	3.76545
34	7998.69	0.08770	1.85834	3.04849	70	13892.98	0.06571	1.78391	3.78897
35	8195.64	0.08709	1.85516	3.06723					

Примечание.  $E_{\nu,0} = Y_{0,0} + G_{\nu}$ ,  $Y_{0,0}$  – квазиклассическая поправка Данхэма,  $Y_{0,0} = 0.0404 \text{ см}^{-1}$ .

функции с учетом вращения молекулы были получены для значений  $j = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100$ . Рассчитанные значения  $B_{\nu,j}^{\text{экср}}$  и  $D_{\nu,j}^{\text{экср}}$  для каждого колебательного квантового числа аппроксимировались функциями по соотношениям (7) и (8). Рассчитанные из выражений (7) и (8) значения констант центробежного искажения  $D_{\nu}$  и  $H_{\nu}$  практически совпали. Полученные с помощью потенциальной кривой значения молекуляр-

Таблица 3. Параметры ( $b_n$ ) потенциальной кривой ВМ для основного состояния димера меди

$n$	$b_n$	$n$	$b_n$
4	9.1408316(-2)	9	8.7004772(-4)
5	2.3404113(-3)	10	1.3856212(-2)
6	4.1672734(-2)	11	1.4053407(-3)
7	5.5842575(-4)	12	8.7391589(-3)
8	2.2900046(-2)	13	1.8998456(-3)

Примечание. В скобках приведен порядок величины.

**Таблица 4.** Параметры ( $\alpha$ ,  $V_e$ ) потенциальной кривой ВМ и коэффициенты уравнения Ван-дер-Ваальса ( $C_6$ ,  $C_8$ ) для основного состояния димера меди

$\alpha$ , Å	$V_e$ , см <sup>-1</sup>	$D_e$ , см <sup>-1</sup>	$C_6$ , см <sup>-1</sup> Å <sup>6</sup>	$C_8$ , см <sup>-1</sup> Å <sup>8</sup>
3.292 1402	15045.69441	16760.0	4.28818(6)	6.02892(7)

Примечание. В скобках приведен порядок величины.

**Таблица 5.** Результаты расчета молекулярных постоянных (см<sup>-1</sup>) для основного электронного состояния димера меди

$v$	$E_{v,0}$	$B_v \times 10^2$	$D_v \times 10^6$	$-H_v \times 10^{14}$	$D_v \times 10^8$	$-H_v \times 10^{14}$
	1	2			3	
0	132.97	10.845	7.300	1.52	7.350	1.57
1	397.29	10.784	7.293	1.60	7.328	1.60
2	659.58	10.723	7.287	1.67	7.316	1.74
3	919.86	10.662	7.277	1.75	7.304	1.77
4	1178.12	10.601	7.275	1.81	7.301	1.80
5	1434.34	10.540	7.265	1.91	7.293	1.94
6	1688.54	10.479	7.258	1.99	7.282	2.10
7	1940.73	10.418	7.251	2.08	7.274	2.20
8	2190.91	10.357	7.246	2.15	7.271	2.27
9	2439.09	10.296	7.234	2.39	7.257	2.39
10	2685.26	10.235	7.229	2.46	7.254	2.51
11	2929.43	10.174	7.221	2.58	7.243	2.67
12	3171.58	10.112	7.214	2.82	7.234	2.83
13	3411.74	10.052	7.202	2.83	7.224	2.85
14	3649.89	9.990	7.196	2.91	7.217	2.96
15	3886.08	9.929	7.187	3.26	7.212	3.07
16	4120.21	9.868	7.175	3.29	7.196	3.28
17	4352.45	9.807	7.167	3.38	7.190	3.40
18	4582.66	9.746	7.158	3.55	7.181	3.48
19	4810.90	9.685	7.151	3.77	7.169	3.64
20	5037.16	9.624	7.139	4.04	7.159	3.90
21	5261.45	9.562	7.130	4.11	7.146	4.08
22	5483.75	9.501	7.121	4.40	7.135	4.19
23	5704.10	9.440	7.110	4.61	7.127	4.34
24	5922.47	9.379	7.098	4.83	7.112	4.55
25	6138.88	9.318	7.087	5.10	7.101	4.71
26	6353.34	9.257	7.075	5.25	7.090	4.84
27	6565.83	9.196	7.059	5.47	7.078	5.03
28	6776.37	9.135	7.041	5.71	7.063	5.32
29	6984.96	9.074	7.021	5.92	7.044	5.69
30	7191.60	9.012	7.010	6.02	7.025	5.90

Примечание. В столбце, обозначенном цифрой 1, приведены значения, рассчитанные по уравнению (1); цифрой 2 – по выражениям (4)–(6); цифрой 3 – по выражению (7).

ных постоянных  $E_v$ ,  $B_v$ ,  $D_v$ ,  $H_v$  представлены в табл. 5. Рассчитанные значения  $E_{v,0}$  и  $B_v$  хорошо согласуются со значениями, полученными с помощью экспериментальных данных (см. табл. 2). Максимальные относительные ошибки для колебательной энергии и вращательной постоянной

соответственно равны  $6 \times 10^{-4}\%$ ,  $2 \times 10^{-2}\%$ . Значения  $D_v$ , рассчитанные разными методами, хорошо согласуются. Различие не превышает 1%. Максимальное различие между значениями  $H_v$ , рассчитанными по выражениям (6), (7) и (8), почти на порядок выше, чем для  $D_v$ .

Для получения наиболее достоверных значений констант центробежного искажения, данные, полученные разными методами, были усреднены и обработаны методом наименьших квадратов. Для аппроксимации использовались полиномы различных степеней ( $\nu + 0.5$ ). Наиболее подходящей оказалась кубическая зависимость как для значений  $D_\nu$ , так и для  $H_\nu$  со значениями стандартных отклонений  $1.2 \times 10^{-13}$  и  $1.1 \times 10^{-17}$  соответственно. На основании полученных в данной работе результатов рекомендуются следующие выражения для расчета значений констант центробежного искажения молекулы меди ( $X^1 \Sigma_g^+$ ):

$$D_\nu = 10^{-8} [7.333 - 9.8 \times 10^{-3}(\nu + 0.5) + 1.877 \times 10^{-4}(\nu + 0.5)^2 - 6.514 \times 10^{-6}(\nu + 0.5)^3], \quad (12)$$

$$H_\nu = -10^{-14} [1.46 + 0.877 \times 10^{-1}(\nu + 0.5) + 5.517 \times 10^{-4}(\nu + 0.5)^2 + 4.637 \times 10^{-5}(\nu + 0.5)^3]. \quad (13)$$

Значение константы центробежного искажения  $D_e = 7.333 \times 10^{-8}$  для основного электронного состояния молекулы  $\text{Cu}_2$ , рассчитанное в настоящей работе, хорошо согласуется с аналогичной величиной, полученной из анализа спектра лазерной флуоресценции А-Х-перехода [25]. Различие составляет 0.3%. Данные по значениям  $H_\nu$  в литературе отсутствуют. Константы центробежного искажения для основного электронного состояния молекулы  $\text{Cu}_2$  имеют малые порядки величин, поэтому при небольших значениях  $j$  их влиянием на колебательно-вращательную энергию можно пренебречь (см. выражение (3)). Однако при высоких значениях  $j$  их вклад в величину  $E_{\nu,j}$  может быть существенным. Для изучения влияния полученных значений  $D_\nu$  и  $H_\nu$  на величину  $E_{\nu,j}$  с ростом  $j$  был проведен расчет колебательно-вращательной энергии  $E_{\nu,j}^{\text{экср}}$  по соотношению (3) с учетом и без учета констант центробежного искажения. Эти значения сравнивались с рассчитанными по уравнению (1) величинами  $E_{\nu,j}^{\text{расч}}$ . Учет вращения проводился для  $j = 10-100$ . Результаты представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, для значений  $j < 30$  величина  $\delta E = E_{\nu,j}^{\text{экср}} - E_{\nu,j}^{\text{расч}}$  мала (не превышает  $0.3 \text{ см}^{-1}$ ). С ростом  $j$  различие увеличивается. Для  $j = 100$ ,  $\nu = 0$  значение  $\delta E$  достигает величины  $7.5 \text{ см}^{-1}$ . С учетом констант центробежного искажения при расчете значений  $E_{\nu,j}^{\text{экср}}$  различие составляет  $0.02 \text{ см}^{-1}$ . Полученные в результате решения волнового уравнения значения колебательно-вращательной энергии значительно лучше согласуются с аналогичными значениями,

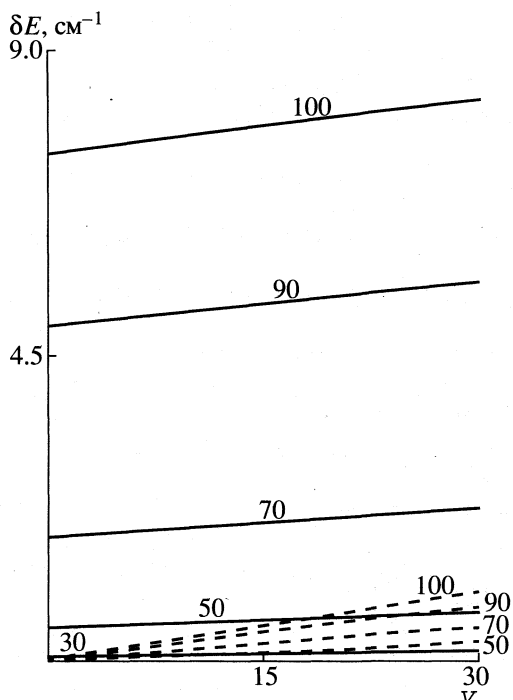


Рис. 2. Сравнение значений колебательно-вращательной энергии основного электронного состояния молекулы  $\text{Cu}_2$ , рассчитанных с помощью молекулярных постоянных (с учетом констант центробежного искажения – пунктирная линия, без учета – сплошная линия) и полученных в результате решения радиального волнового уравнения. Цифры на графике соответствуют значениям  $j$ .

рассчитанными по выражению (3) с учетом констант центробежного искажения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранее [29] нами была рассчитана потенциальная кривая РКР для основного состояния молекулы  $\text{Cu}_2$  ( $0 \leq \nu \leq 22$ ). В данной работе использовались усовершенствованные алгоритмы расчета как поворотных точек потенциальных кривых РКР, так и решения радиального волнового уравнения [14]. Это позволило построить более полную и более надежную потенциальную кривую. Так, например, построенная потенциальная кривая ( $0 \leq \nu \leq 70$ ) составляет 83% от энергии диссоциации, а точность рассчитанных на ее основе вращательных постоянных более, чем на порядок, а для колебательной энергии на три порядка выше, чем в работе [29].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 403 с.

2. Albritton D.L., Harrop W.J., Schmeltekopf A.L., Zare R.N. // J. Molec. Spectr. 1973. V. 46. P. 25.
3. Hutson J.M. // J. Phys. B. 1981. V. 14. P. 851.
4. Tellinghuisen J. // J. Molec. Spectr. 1987. V. 122. P. 455–461.
5. Юрченко С.Н. // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 78. № 6. С. 907.
6. Kirschner S.M., Watson J.K. // J. Molec. Spectr. 1973. V. 47. P. 234.
7. Tellinghuisen J. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 18. № 4. P. 544.
8. Morse M.O. // Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 1049.
9. Klabunde K.J., Li Y.X., Tan B. // Chem. Mater. 1991. V. 3. № 1. P. 30.
10. Slim I., Gingerich K. // J. Chem. Phys. 1983. № 6. P. 2903.
11. Sunil K.K., Jordan K.D. // Ibid. 1985. V. 83. P. 4633.
12. Кузьменко Н.Е., Кузнецова Л.А., Кузяков Ю.Я. Факторы Франка–Кондона двухатомных молекул. М.: Изд-во МГУ, 1984. 344 с.
13. Драчев А.М., Лавров Б.П., Просихин В.П., Устинов В.И. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 8. С. 1011.
14. Смирнов А.Д. // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 78. № 4. С. 615.
15. Смирнов А.Д. // Там же. 1996. Т. 81. № 3. С. 390.
16. Huffaker J.N. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 3175.
17. Pardo A. // J. Molec. Spectr. 1986. V. 141. P. 137.
18. Pardo A., Camacho J.J., Poyato J.M.L., Martin E. // Chem. Phys. 1988. V. 121. P. 41.
19. Pardo A., Camacho J.J., Poyato J.M.L. // Spectrochim. Acta. 1991. V. 47. № 3–4. P. 379.
20. Kleman B., Lindkvist S. // Ark. Fys. 1954. V. 8. P. 333.
21. Aslund N., Barrow R.F., Richards W.G., Travis D.N. // Ibid. 1965. V. 30. P. 171.
22. Uttam K.N., Gopal R., Joshi M.M. // Indian J. Phys. 1993. V. 67B. № 4. P. 329.
23. Bondybey V.E., English J.H. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 23. P. 4647.
24. Bondybey V.E. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 7. P. 3771.
25. Locket J. // J. Phys. B. 1978. V. 11. P. L55.
26. Rohlfing E.A., Valentini J.J. // Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 6560.
27. McCaffrey J.G., Bennet R.R., Morse M.D., Breckenridge W.H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 1. P. 92.
28. Page R., Guderman C.S. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 1. P. 39.
29. Смирнов А.Д., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я. // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. № 2. С. 261.



## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.143.43;543.422.25

### ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II)

© 1999 г. В. Е. Зорин, А. Г. Лундин, В. А. Финкельштейн

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

Поступила в редакцию 08.07.98 г.

Исследованы температурные зависимости спектров ЯМР широких линий и спин-решеточной релаксации протонов в водных растворах Ni(II) и Cu(II) в присутствии LiCl в жидком и стеклообразном состояниях. На основе полученных данных сделаны выводы о структурных и динамических параметрах сольватных комплексов парамагнитных ионов.

Целью работы является изучение структурных и динамических особенностей сольватных комплексов парамагнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в водных растворах. Работа проведена с использованием методов протонной магнитной релаксации и ПМР-спектроскопии широких линий.

Исследование времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  является одним из методов определения структурных и динамических особенностей водных растворов парамагнитных солей. Из данных, полученных методом ПМР-релаксации, удается извлечь сведения о составе гидратных оболочек парамагнитных комплексов, о состояниях в них, о времени жизни молекул воды вблизи парамагнитного иона и т.п. (см., например, [1–4]). Однако используемый температурный диапазон, в котором образцы находятся в жидком состоянии, обычно невелик (~263–373 К) и часто оказывается недостаточным для надежного определения ряда параметров [5]. В настоящей работе нами предлагается методика измерения характеристик ПМР-релаксации и ЯМР широких линий в водных растворах парамагнитных солей при низких температурах (~173–220 К). В нижней части этого диапазона растворы застекловывались, а выше находились в состоянии метастабильной жидкости.

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Экспериментально наблюдаемая скорость ПМР-релаксации в водных растворах парамагнитных ионов  $(1/T_1)_{\text{exp}}$  с учетом быстрого химического обмена между микроструктурными состояниями и влияния магнитного момента парамагнитного иона только на скорость релаксации протонов воды первой сферы гидратации парамагнитного иона, может быть представлена как [5]

$$(1/T_1)_{\text{exp}} = (1/T_1)_1 N_1 + (1/T_1)_0 (1 - N_1), \quad (1)$$

где  $(1/T_1)_1$  – скорость релаксации протонов воды в первых сферах гидратации парамагнитных ио-

нов,  $N_1$  – доля молекул воды, находящихся в этих сферах,  $(1/T_1)_0$  – усредненная скорость релаксации протонов воды, не входящих в первую сферу гидратации. При низких концентрациях парамагнитных ионов, слагаемое  $(1/T_1)_0(1 - N_1) \approx (1/T_1)_0$ , так как  $N_1 \ll 1$ . Величина  $(1/T_1)_0$  оценивалась как экспериментально наблюдаемая скорость спин-решеточной релаксации в растворах в отсутствие парамагнитных ионов и оказалась пренебрежимо малой по сравнению с величиной  $(1/T_1)_1$ . Таким образом, переходя от доли молекул воды в первой сфере гидратации  $N_1$  к числу координированных молекул воды в этой сфере  $n_1$  и молярной концентрации парамагнитных ионов  $m$  (в моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ), получим

$$(1/T_1)_{\text{exp}} = (1/T_1)_1 N_1 = (1/T_1)_1 [(n_1 m)/55.5]. \quad (2)$$

В рамках теории Соломона–Бломбергена [6, 7], с учетом преимущественно диполь-дипольного механизма релаксации магнитных моментов протонов при используемых частотах ЯМР, скорость релаксации  $(1/T_1)_1$  можно оценить как

$$(1/T_1)_1 = (2/15) \hbar^2 \gamma_i^2 \gamma_s^2 S(S+1) r_1^{-6} \times \\ \times (3\tau_c / (1 + \omega_i^2 \tau_c^2) + 7\tau_c / (1 + \omega_s^2 \tau_c^2)), \quad (3)$$

где  $\gamma_i$ ,  $\gamma_s$  – гиромагнитные отношения для релаксирующих протонов и парамагнитных ионов соответственно,  $\omega_i$ ,  $\omega_s$  – резонансные частоты для релаксирующих протонов и парамагнитных ионов,  $S$  – спин парамагнитного иона,  $r_1$  – расстояние от релаксирующего протона до парамагнитного иона,  $\tau_c$  – время корреляции для диполь-дипольного механизма релаксации. Объединяя (2) и (3), получим

$$(1/T_1)_{\text{exp}} = C(3\tau_c / (1 + \omega_i^2 \tau_c^2) + 7\tau_c / (1 + \omega_s^2 \tau_c^2)), \quad (4)$$

где

$$C = (2/15)\hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 S(S+1) r_1^{-6} (n_1 m / 55.5). \quad (5)$$

Время корреляции для диполь-дипольного механизма релаксации связано со временем переориентации электронного спина  $\tau_S$ , временем вращательной корреляции парамагнитного комплекса  $\tau_R$  и временем жизни молекул воды вблизи парамагнитного иона  $\tau_B$ :

$$1/\tau_C = 1/\tau_R + 1/\tau_S + 1/\tau_B. \quad (6)$$

При комнатной температуре для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  справедливо условие  $\tau_R \ll \tau_S$ ,  $\tau_B$  и время корреляции  $\tau_C$  определяется временем вращательной корреляции парамагнитного комплекса  $\tau_R$  [5].

Времена  $\tau_R$  и  $\tau_B$  в основном подчиняются закону Аррениуса

$$\tau_{R,B} = \tau_0 \exp(E_a/RT). \quad (7)$$

Из выражений (4) и (7) следует, что для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  температурная зависимость времени релаксации имеет две особенности в поведении, соответствующие случаям  $\omega\tau_C \approx 1$  и  $\omega_S\tau_C \approx 1$ . В обычно используемом температурном диапазоне (263–373 К) наблюдается лишь особенность, соответствующая случаю  $\omega_S\tau_C \approx 1$ . Однако на экспериментальных зависимостях вблизи  $\omega_S\tau_C \approx 1$  время релаксации меняется слабо (см. [4]), а температурный диапазон недостаточен для надежного определения параметров подвижности парамагнитного комплекса. Вторая особенность  $\omega\tau_C \approx 1$ , проявляющаяся в минимуме на температурной зависимости времени ядерной спин-решеточной релаксации, оказывается в области температур ~160–180 К и обычно не используется для измерений [8].

Для иона  $\text{Ni}^{2+}$  справедливо условие  $\tau_S \ll \tau_R$ ,  $\tau_B$  и время корреляции  $\tau_C$  совпадает со временем электронной релаксации  $\tau_S$ . Для объяснения температурной зависимости  $\tau_S$  можно воспользоваться теоретической моделью, в которой время электронной релаксации связано с расщеплением электронных уровней в нулевом магнитном поле, а энергия активации  $E_V$  и время корреляции  $\tau_V$  для модуляции этого расщепления контролируется либо частотой соударений парамагнитного комплекса с молекулами растворителя, либо возмущением броуновским движением нормальных колебаний комплекса [5, 9]. Согласно этой модели

$$\frac{1}{\tau_S} = B[\tau_V/(1 + \omega_S^2\tau_V^2) + 4\tau_V/(1 + 4\omega_S^2\tau_V^2)], \quad (8)$$

где  $\tau_V = \tau_{V0} \exp(E_V/RT)$ ;  $B$  – параметр, определяемый электронной структурой комплекса.

Для иона  $\text{Ni}^{2+}$  вид температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации оказывается достаточно сложным и зависит от значения величин  $B$ ,  $C$ ,  $\omega$ ,  $\omega_S$ ,  $E_V$ ,  $\tau_{V0}$ , входящих в (4) и (8).

Так, например, в часто реализуемом случае  $\omega\tau_C \ll 1$  и  $\omega_S\tau_C \ll 1$ , с учетом того, что  $\tau_C = \tau_S$  зависимость (4) переходит в

$$(1/T_1)_{\text{exp}} = 10C\tau_S, \quad (9)$$

где  $\tau_S$  определяется (8). Минимум на кривой  $\tau_S = f(1000/T)$ , соответствующий случаю  $\omega_S\tau_V \approx 1$ , приводит к максимуму на зависимости  $(T_1)_{\text{exp}} = f(1000/T)$ , где  $T$  – температура. Однако этот максимум для используемых частот ЯМР также наблюдается в области низких температур, обычно недоступных для измерений.

Для преодоления указанной проблемы нами предлагается следующая методика.

Как известно, концентрированные растворы ряда солей при быстром охлаждении застекловываются, а после расстеклования образуют метастабильную жидкость [10], достаточно устойчивую на протяжении времени, необходимого для проведения эксперимента. Однако концентрированные растворы, содержащие ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , после расстеклования быстро закристаллизуются. Слабоконцентрированные водные растворы парамагнитных солей в наших условиях не стекловались и поэтому для измерения времен релаксации при низкой концентрации парамагнитных солей использовались растворы с высокой концентрацией фоновой диамагнитной соли. В качестве фоновой соли была выбрана диамагнитная соль – хлорид лития, водные растворы которой легко застекловываются и после расстеклования длительное время остаются в состоянии метастабильной жидкости.

Однако следует учесть, что в данных условиях, пренебрегая гидролизом, можно представить, что парамагнитные ионы  $\text{M}^{2+}$  находятся в состоянии комплексов состава  $[\text{MCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(2-n)}$  [11–13], а не в виде гексаакомплексов. При используемых низких температурах оценить истинное содержание форм в растворе представляется затруднительным. Однако, учитывая значительную разницу между первой и второй константами комплексообразования как в случае  $\text{Cu}^{2+}$ , так и в случае  $\text{Ni}^{2+}$ , и их величины [11–13], можно в первом приближении предположить, что ионы  $\text{M}^{2+}$  существуют в исследуемых растворах в виде комплексов состава  $[\text{MCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ . Так как форма комплекса учитывается лишь при расчете среднего расстояния от парамагнитного иона до релаксирующих протонов, то такое предположение для целей описываемой работы представляется достаточно приемлемым.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения времен спин-решеточной релаксации проводились на импульсном релаксметре ЯМР лабораторного производства, описанном в

[14] и работающим на фиксированной частоте 20 МГц. Времена спин-решеточной релаксации измерялись с помощью импульсной последовательности  $180^\circ-\tau-90^\circ$ . Значение  $T_1$  находилось как среднее из нескольких измерений. Ошибки в определении  $T_1$  составляли менее 5%.

Параметры ЯМР-релаксации вычислялись с помощью следующей процедуры. Из минимума на кривых  $(T_1)_{\text{exp}} = f(1000/T)$  для иона  $\text{Cu}^{2+}$  с учетом, что  $\omega\tau_c \approx 1$ , находилось значение коэффициента  $C$ . Из максимума на аналогичных кривых для ионов  $\text{Ni}^{2+}$  с учетом  $\omega_s\tau_v \approx 1$  находилось значение  $B/C$ . Затем, для каждой точки кривых, с использованием метода хорд решая уравнения (4) для иона  $\text{Cu}^{2+}$  и (9) с учетом (8) для иона  $\text{Ni}^{2+}$ , находились значения  $\tau_c$  и  $\tau_v$  соответственно. После этого по закону Аррениуса методом наименьших квадратов находились значения  $E_a$ ,  $E_v$  и  $\tau_0$ ,  $\tau_{0v}$ .

Спектры протонного магнитного резонанса записывались на спектрометре широких линий лабораторного изготовления в поле  $\sim 0.51$  Тл (при частоте  $\sim 20.8$  МГц). Для прохождения резонанса использовалась магнитная развертка поля. Ширина ЯМР-линии  $\Delta B$  принималась как расстояние между максимумом и минимумом производной спектра, получаемой в методе дифференциального прохождения. Второй момент вычислялся численным интегрированием с использованием метода Симпсона. Ошибка в определении второго момента составляла  $\sim 5\%$ .

Температура в образце варьировалась изменением скорости потока охлажденного азота через датчик ЯМР с пробиркой, содержащей образец и измерялась калиброванной термопарой медь-константан с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Растворы готовились из реактивов марок "х. ч." и "ч. д. а.", предварительно очищенных перекристаллизацией. Концентрацию парамагнитных солей устанавливали комплексонометрическим титрованием раствором трилона Б. Концентрацию хлорида лития устанавливали гравиметрически.

Стекла готовились по методике, описанной в [10]: пробирка диаметром 8 мм с раствором быстро опускалась в сосуд Дьюара с жидким азотом. Качество застеклованных образцов контролировалось визуально. Застеклованные образцы были прозрачными, а при кристаллизации прозрачность отсутствовала.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости ширины спектров протонного магнитного резонанса от температуры приведены на рис. 1. Как и следовало ожидать, незначительные добавки парамагнитных ионов не влияют заметно на агрегатное состояние вещества.

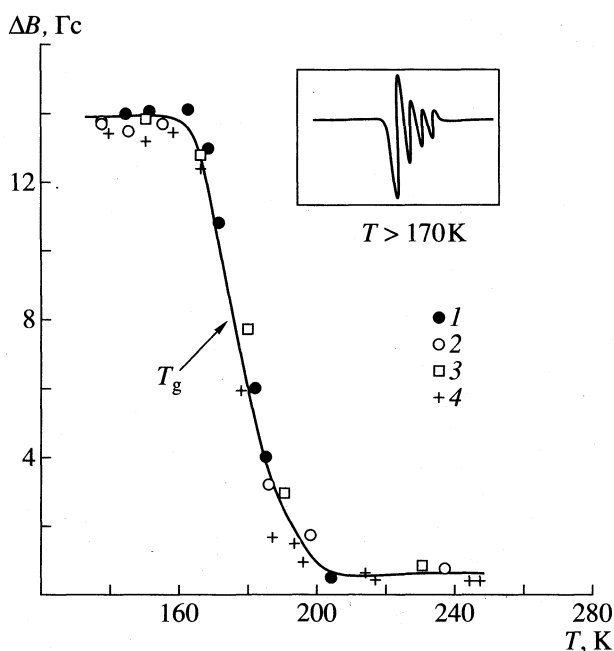


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линий ЯМР в водных растворах: 1 – 0.010 моль/кг  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и 12.9 моль/кг  $\text{LiCl}$ ; 2 – 0.020 моль/кг  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и 12.9 моль/кг  $\text{LiCl}$ ; 3 – 0.020 моль/кг  $\text{NiCl}_2$  и 12.9 моль/кг  $\text{LiCl}$ ; 4 – 3.7 моль/кг  $\text{NiCl}_2$ .

Температура сужения спектров для всех образцов оказалась примерно равной и составляет  $\sim 170$  К. Ниже этой температуры образцы находятся в стеклообразном состоянии. Второй момент спектров ЯМР, вычисленный для спектров в этой области, составил  $\sim 28$  Гс<sup>2</sup>. В работе [10] показано, что температуру начала сужения спектров ЯМР можно с достаточной точностью сопоставить с температурой расстеклования образца. Выше этой температуры образцы находятся в состоянии метастабильной жидкости. Это доказывается, во-первых, небольшими величинами ширины линий ЯМР и, во-вторых, характерными для жидкости "выглядами" на спектрах ЯМР, полученных при быстром прохождении резонансных условий (см. рис. 1). Из температуры, соответствующей середине области сужения ПМР-спектров  $T_g$  по формуле Уо-Федина [15] можно вычислить энергию активации для диффузии молекул воды в образце

$$E_a = 155T_g = 26.9 \text{ кДж/моль.} \quad (10)$$

На рис. 2 представлены температурные зависимости парамагнитного вклада во время спин-решеточной релаксации в растворах хлорида лития в присутствии иона  $\text{Cu}^{2+}$ . На температурных зависимостях для образцов с ионом  $\text{Cu}^{2+}$  наблюдается характерный минимум. В минимуме времена релаксации в растворах с концентрацией ионов  $\text{Cu}^{2+}$  равной 0.010 моль/кг в  $\sim 2$  раза больше, чем в

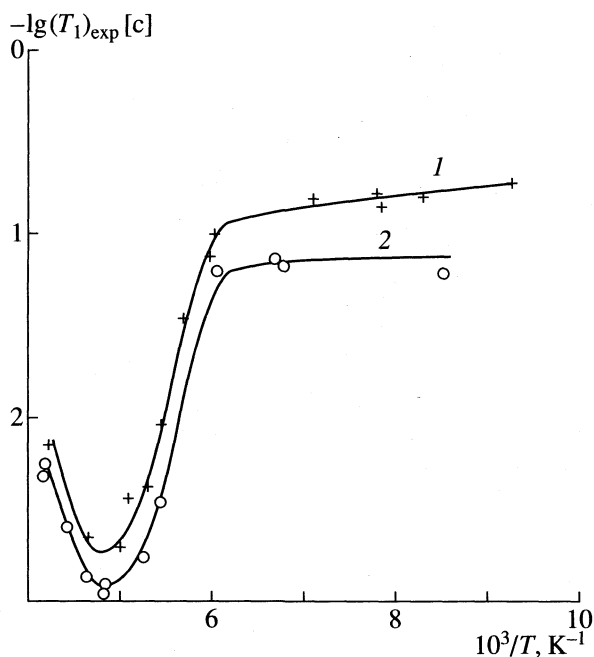


Рис. 2. Температурные зависимости экспериментального времени спин-решеточной релаксации в водных растворах 12.9 моль/кг LiCl и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ : 1 – 0.010 моль/кг; 2 – 0.020 моль/кг.

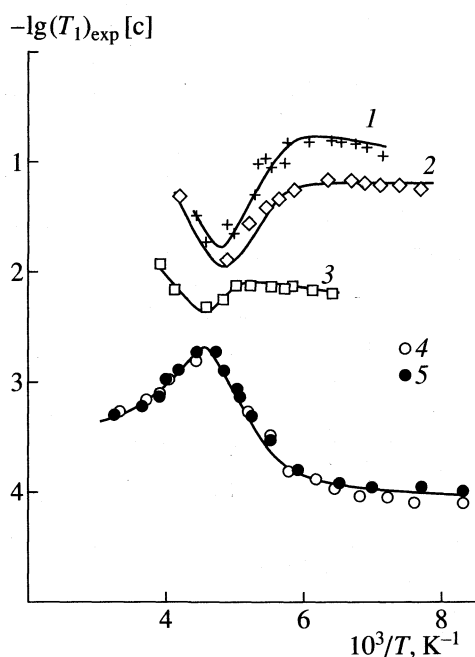


Рис. 3. Температурные зависимости экспериментального времени спин-решеточной релаксации в водных растворах  $\text{NiCl}_2$ : 1 – 0.010 моль/кг и 12.9 моль/кг LiCl; 2 – 0.020 моль/кг и 12.9 моль/кг LiCl; 3 – 0.20 моль/кг и 12.9 моль/кг LiCl; 4 – 3.0 моль/кг; 5 – 3.7 моль/кг.

растворах с концентрацией 0.020 моль/кг, что согласуется с уравнением (4). Расчеты, сделанные нами, исходя из литературных данных [5], показывают, что при температуре  $\sim 200$  К время жизни  $\tau_B$  и время вращательной корреляции  $\tau_R$  для ионов меди(II) имеют примерно один и тот же порядок. Поэтому данные, полученные из температурных зависимостей, относятся к некоторому эффективному времени корреляции. Вычисленное нами, исходя из минимума на температурной кривой для скорости релаксации (рис. 2) с использованием равенства (10), значение энергии активации для движения парамагнитного комплекса иона  $\text{Cu}^{2+}$  составляет  $26.5 \pm 0.9$  кДж/моль. Это превосходит энергию активации для вращательной подвижности гексааquoкомплекса этого иона (19.0 кДж/моль), полученную в работе [4] для водных растворов в обычном температурном диапазоне. Это может объясняться, с одной стороны, тем, что при используемых достаточно низких температурах закон Аррениуса может не выполняться. С другой стороны, полученная энергия активации достаточно близка к энергии активации для диффузии молекул воды, вычисленной нами с помощью формулы Уо–Федина из температуры середины области сужения спектров ПМР (см. выше), равной 26.9 кДж/моль, которое в свою очередь определяется энергией разрыва водородных связей. Это обстоятельство подтверждает идею [5] о том, что энергия активации

для движения парамагнитного комплекса в растворе определяется энергией разрыва водородных связей. Кроме того, этот факт может быть объяснен замедленным вращением менее симметричного комплекса меди(II) с хлорид-ионом по сравнению с вращением гексааquoкомплекса.

Из значения коэффициента  $C$  в выражении (5) можно вычислить величину среднего расстояния от иона  $\text{Cu}^{2+}$  до релаксирующих протонов в комплексе  $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  (при  $n = 5$ ). Вычисленное расстояние составляет  $286 \pm 7$  нм, что несколько больше, чем расстояние в гексааquoкомплексе (257 нм) [4]. Полученный результат можно объяснить тем, что в комплексе  $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  наблюдается значительная анизотропия  $g$ -фактора, как указывается в работе [4]. Однако данный результат отчасти может объясняться и тем, что в хлоридном комплексе меди хлорид-ион занимает более близкое экваториальное положение в искаженном, вследствие эффекта Яна–Теллера, октаэдре.

На рис. 3 представлены температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации в водных растворах, содержащих ионы  $\text{Ni}^{2+}$ .

Вид температурных кривых в зависимости от концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  может объясняться следующим образом. Как известно [5], в водных растворах  $\text{Ni}^{2+}$  время жизни  $\tau_B$  молекул воды в сольватной оболочке парамагнитного иона, особенно при низких температурах, достаточно велико и может быть по величине сопоставимо со време-

нем релаксации протонов воды в этой оболочке  $(T_1)_1$ . Таким образом, молекула воды на протяжении всего времени релаксации остается в составе гидратной оболочки и раствор можно рассматривать как систему, содержащую две фазы, не смешивающихся на протяжении времени релаксации. В этом случае кривая восстановления ядерной намагниченности  $M$ , получаемая с помощью импульсной последовательности  $180^\circ\text{-}\tau\text{-}90^\circ$ , представляет собой не одноэкспоненциальную зависимость [5]

$$M/M_0 = \{1 - 2\exp[-t/(T_1)_{\text{exp}}]\} \quad (11)$$

со скоростью релаксации  $(1/T_1)_{\text{exp}}$ , определяемой уравнением (1), а сумму двух экспонент

$$M/M_0 = N_1\{1 - 2\exp[-t/(T_1)_1]\} + (1 - N_1)\{1 - 2\exp[-t/(T_1)_0]\} \quad (12)$$

со скоростями  $(1/T_1)_1$  и  $(1/T_1)_0$  ( $\tau$  – время между  $180^\circ$ -импульсом и  $90^\circ$ -импульсом,  $M_0$  – максимальная величина ядерной намагниченности).

Однако разделение экспериментальных кривых на две экспоненциальные зависимости сопряжено с рядом трудностей (см., например, [8]). Так, в слабоконцентрированных растворах  $\text{Ni}^{2+}$  ( $N_1 \ll 1$ ) экспериментально получаемые с помощью импульсной последовательности  $180^\circ\text{-}\tau\text{-}90^\circ$  кривые восстановления ядерной намагниченности разделить на две экспоненты не удастся вследствие малой величины  $N_1$ . Поэтому времена релаксации, изображенные на кривых 1–3, получены с помощью обработки экспериментальных данных по формуле (11). Получаемое при этом экспериментальное время спин-решеточной релаксации  $(T_1)_{\text{exp}}$  формально может быть описано с помощью уравнения (1), но с кажущимися долями  $N_1^*$  и  $(1 - N_1^*)$ . Соотношение между долями  $N_1^*$  и  $N_1$  зависит от величины  $N_1$ , расположения экспериментальных точек для зависимости (11) и т.п. Так, при  $N_1 \ll 1$  время  $(T_1)_{\text{exp}}$  определяется главным образом временем  $(T_1)_0$ , а  $(1 - N_1^*) > (1 - N_1)$ . Вследствие этого наблюдается зависимость формы температурных кривых от концентрации парамагнитного иона.

Для концентрированных растворов  $\text{Ni}^{2+}$  разделение экспериментальных кривых на две экспоненты также оказалось невозможным. Однако в данном случае завышена кажущаяся доля молекул

воды в первой сфере гидратации  $N_1^*$  по сравнению с истинной долей  $N_1$ . Причем, в рассматриваемом случае сильноконцентрированных растворов, время релаксации практически не зависит от концентрации парамагнитных ионов (рис. 3, кривые 4, 5), из чего можно сделать вывод, что кажущуюся долю молекул воды в первой сфере гидратации  $N_1^*$  можно принять равной единице, а время релаксации  $(T_1)_{\text{exp}}$  практически равно  $(T_1)_1$ .

Наблюдаемый максимум на температурной кривой соответствует условию  $\omega_S\tau_V \approx 1$  (см. выше). Используя уравнения (8) и (9) и исходя из полученных нами данных, можно получить параметры электронной релаксации  $E_V = 21.6 \pm 0.5$  кДж/моль,  $\tau_{V0} = 10^{-16}$  с, а также отношение  $B/C = (10.0 \pm 0.7) \times 10^8$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зорин В.Е., Финкельштейн В.А., Лундин А.Г. // Журн. физ. химии. Т. 72. 1998. № 8. С. 1409.
2. Holz M., Lutz N.W., Bluementhal F., Herz H.G. // J. Solut. Chem. 1980. V. 9. № 6. P. 381.
3. Carper W.R., Coffin D.B. // Inorg. Chem. Acta. 1990. V. 167. P. 261.
4. Глебов В.А., Князев Ю.Д., Никитина Т.М. // Координац. химия. 1976. № 10. С. 1271.
5. Ваишман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986.
6. Solomon I. // Phys. Rev. 1955. № 2. P. 559.
7. Bloembergen N. // J. Chem. Phys. 1957. № 2. P. 572.
8. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация // Л.: Изд-во ЛГУ, 1991.
9. Альтишулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972.
10. Финкельштейн В.А., Исаев И.Д., Лундин А.Г. // Докл. АН СССР. 1988. № 4. С. 877.
11. Миронов В.Е., Макашев Ю.А., Маврина И.Я., Крыжановский М.М. // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 5. С. 1301.
12. Morris D.F.C., Reed G.L., Short E.L., Slater D.N. // J. Inorg. Chem. 1965. V. 27. № 2. P. 377.
13. Grimaldi M., Liberti A. // J. Chromatogr. 1964. V. 15. № 4. P. 510.
14. Кернасюк И.С., Фролов В.В., Лундин А.Г. // Радиоспектроскопия. Пермь: Изд-во ПГУ, 1987.
15. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986.

---

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**


---

УДК 539.143.44;543.422.25

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЧАСТОТЫ ЯКР  
ПРИ РЕОРИЕНТАЦИЯХ АТОМНЫХ ГРУПП, ВНЕШНИХ  
ПО ОТНОШЕНИЮ К КВАДРУПОЛЬНЫМ ЯДРАМ**

© 1999 г. И. А. Кюнцель, В. А. Мокеева

*Пермский государственный университет*

Поступила в редакцию 15.07.98 г.

Рассмотрено действие на частоту ЯКР “быстрых” реориентационных движений внешних по отношению к резонирующему квадрупольному ядру атомных групп, которые связаны с квадрупольным ядром невалентным пространственным взаимодействием. Предложен метод регистрации этого действия в молекулярных кристаллах, основанный на анализе величины стандартного отклонения точек при аппроксимации температурной зависимости частоты ЯКР полиномом второй степени. Эффективность метода проиллюстрирована результатами обработки данных, полученных ранее для кристаллов 2,4,6-тринитрохлорбензола и его эквимольного комплексного соединения с нафталином, где температурное поведение времени  $T_1$  спин-решеточной релаксации ядер  $^{35}\text{Cl}$  обнаруживает реориентацию групп 2,6- $\text{NO}_2$  с частотами, много большими частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ .

Известно, что метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) успешно применяется для изучения термически активированного (заторможенного) реориентационного движения атомных групп, соседних по отношению к резонирующим квадрупольным ядрам, когда последние связаны с движущимися группами достаточно сильным невалентным пространственным взаимодействием [1]. В этом случае реориентация соседней группы приводит к появлению “модуляционного” механизма спин-решеточной релаксации для рассматриваемого квадрупольного ядра, который дает возможность использовать в качестве инструмента исследования подвижности температурную зависимость соответствующего релаксационного времени  $T_1$ . Поскольку в процессе такого реориентационного движения флуктуирует только малая часть градиента электрического поля (ГЭП), которая создается на квадрупольном ядре атомами движущейся группы, резонансная линия не испытывает значительного уширения, сигнал ЯКР виден вплоть до плавления образца, и молекулярная подвижность в кристаллическом состоянии может быть изучена в широком диапазоне частот корреляции движения.

До настоящего времени исследование реориентационной подвижности в этой ситуации ограничивалось анализом зависимости  $T_1(T)$  (см. работу [2] и ссылки в ней). Между тем, рассматриваемые движения должны приводить к усреднению указанной выше части ГЭП на исследуемом квадрупольном ядре при достижении скоростей движения, больших по сравнению с резонансной частотой  $\nu_q$  (что часто достигается на практике), а следовательно, к появлению добавочного источника

изменения резонансной частоты в зависимости от температуры. В настоящей работе нами впервые рассмотрена возможность получения дополнительной информации о подобных заторможенных движениях из экспериментально измеренной температурной зависимости частоты ЯКР.

**МЕТОДИКА АНАЛИЗА ЗАВИСИМОСТИ  
 $\nu_q(T)$  В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ**

Температурная зависимость частоты ЯКР в молекулярных кристаллах определяется главным образом вращательными качаниями (либрациями) молекул и их фрагментов, содержащих квадрупольные ядра, около соответствующих осей моментов инерции. Эти колебательные движения благодаря их высоким частотам ( $\omega_{\text{libr}} \gg \omega_q$ , где  $\omega_q = 2\pi\nu_q$ ,  $\nu_q$  – частота ЯКР), усредняют градиент электрического поля на ядре, причем степень усреднения увеличивается с ростом температуры, поскольку растет амплитуда либраций. На основе теоретической модели Байера [3] с учетом температурной зависимости частот  $\omega_{\text{libr}}$  экспериментальная зависимость  $\nu_q(T)$ , измеренная при постоянном давлении, в отсутствие фазовых переходов описывается полиномом второй степени [4, 5]

$$\nu_q = A - BT - CT^2, \quad (1)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  – константы, определяемые с помощью метода наименьших квадратов (МНК). Из (1) следует, что температурный коэффициент частоты ЯКР  $d\nu_q/dT$  является линейной функцией температуры. Это представление отражает так называемый квазигармонический режим колебаний и

справедливо для большинства молекулярных кристаллов в широком диапазоне температур выше 77 К. Однако в ряде случаев в зависимости  $\nu_q(T)$  возможно появление новых, термически активированных источников изменения, которыми могут быть нарушение режима уже имеющихся высокочастотных молекулярных колебаний и появление новых видов высокочастотных движений, способных усреднять ГЭП на исследуемом квадрупольном ядре.

К первому случаю следует отнести появление сильного ангармонизма либраций, которое характеризуется значительным ростом амплитуды колебаний молекул или их фрагментов. Ко второму случаю относится развитие в кристалле заторможенных реориентационных движений, скорость (частота)  $\omega_r$  которых растет экспоненциально с ростом температуры, достигая значений  $\omega_r \gg \omega_q$ , эффективных в усреднении ГЭП, задолго до температуры плавления образца. В обоих случаях при росте температуры в определенном температурном диапазоне должен наблюдаться переход к более сильной зависимости  $\nu_q(T)$  с более крутым (нелинейным) ростом температурного коэффициента частоты.

Проявление ангармонизма либрационных колебаний в зависимости  $\nu_q(T)$  подробно изучено в [6–8]. Влияние заторможенных реориентаций на эту зависимость экспериментально исследуется в данной работе впервые. Рассмотрим последнюю ситуацию подробнее.

Как известно [9, 10], квазигармонический режим либрационных колебаний характеризуется степенным законом изменения времени  $T_1$  спин-решеточной релаксации квадрупольных ядер

$$T_1^{-1}(T)_{\text{libr}} = aT^n \quad (2)$$

с показателем степени  $n$ , незначительно отличающимся от 2. Развитие реориентационного движения, в котором квадрупольные ядра участвуют непосредственно (например, реориентации группы  $\text{CCl}_3$  или молекулы как целого), создает дополнительный очень эффективный релаксационный механизм вида

$$T_1^{-1}(T)_{\text{reor}} = b \exp(-E_r/RT), \quad (3)$$

где  $E_r$  – энергия активации реориентаций, и обуславливает сильное уширение резонансных линий и “увядание” сигналов ЯКР при достижении частот движения  $\omega_r$  порядка ширины линии ЯКР ( $\omega_r > 10^4 \text{ c}^{-1}$ ). Такие скорости реориентаций еще не способны усреднять ГЭП на квадрупольных ядрах и в зависимости  $\nu_q(T)$  не проявляются. Таким образом, методом ЯКР в этом случае можно изучать только область “медленных” заторможенных движений в основном путем наблюдения

за поведением температурной зависимости  $T_1$  и отчасти ширины резонансной линии. Более интересные возможности возникают, когда резонирующее ядро не участвует само в термоактивированном движении, но “чувствует” изменения, вызванные этим движением, вследствие взаимодействия с атомами соседнего движущегося фрагмента. В случае преобладания квадрупольного механизма взаимодействия над магнитным (например, для ядер  $^{35}\text{Cl}$ ) эти изменения модулируют основную гамильтониан квадрупольного ядра и вызывают появление дополнительно к либрационному механизму спин-решеточной релаксации (2) модуляционного механизма вида [1]:

$$T_1^{-1}(T)_{\text{mod}} = \left(\frac{q'}{q}\right)^2 \left(\frac{\omega_q^2}{3}\right) \frac{\tau_c}{1 + \omega_q^2 \tau_c^2}, \quad (4)$$

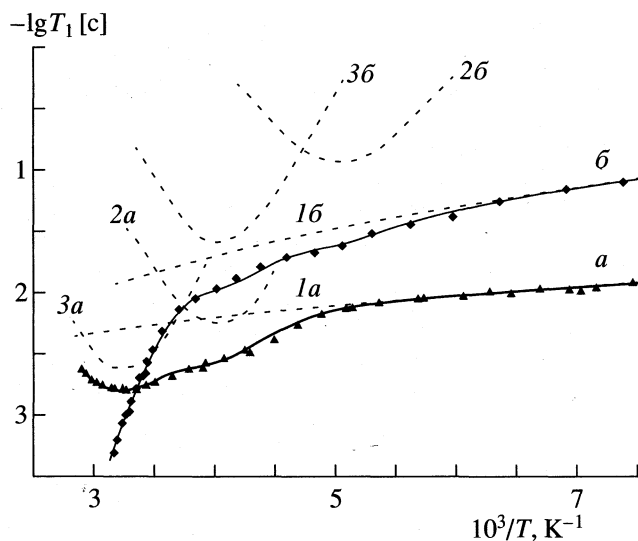
где  $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/RT)$ ,  $E_a$  – энергия активации движения,  $q'$  – доля ГЭП на исследуемом квадрупольном ядре, создаваемая атомами соседней группы и, следовательно, флуктуирующая в процессе движения,  $q$  – полный ГЭП на ядре. При условии  $\omega_q \tau_c = 1$  на зависимости  $T_1(T)$  наблюдается минимум. В большинстве исследованных соединений невалентные взаимодействия довольно слабы, глубина минимума незначительна, и сигнал ЯКР виден во всем температурном диапазоне изменения  $\tau_c$  вплоть до температуры плавления образца. Наблюдение минимума  $T_1(T)$  дает возможность найти отношение  $q'/q$ , оценки которого проводились для многих соединений [2]. Поскольку частота ЯКР  $\nu_q$  пропорциональна величине  $q$ , в частности для ядер хлора со спином 3/2

$$\nu_q = \frac{e^2 Q q}{2} (1 + \eta^2/3)^{1/2}, \quad (5)$$

где  $Q$  – квадрупольный момент ядра,  $\eta$  – параметр асимметрии тензора ГЭП, знание  $q'/q$  позволяет оценить вклад  $\nu'$  (обычно десятки–сотни кГц) в наблюдаемую резонансную частоту квадрупольного ядра, создаваемый электронами соседней атомной группы. При температурах выше  $T_{\text{min}}$  квадрупольное ядро начинает “видеть” усредненную величину  $q'$ , что приведет к уменьшению величины  $\nu'$  и, следовательно, к добавочному постепенному уменьшению полной (наблюдаемой) резонансной частоты. Попыток исследовать этот эффект экспериментально до сих пор не было вследствие трудности регистрации небольших изменений в  $\nu'$ .

В данной работе с этой целью предлагается использовать методику, основанную на расчете величины стандартного отклонения экспериментальных точек  $\sigma$  при их аппроксимации уравнением (1). Если уравнение (1) описывает поведение  $\nu_q$  во всем изученном температурном диапазоне,





**Рис. 1.** Температурные зависимости времени  $T_1$  ядер  $^{35}\text{Cl}$  в кристаллах ПХ (а) и ПХН (б). Сплошные линии проведены по данным [11, 12]. Пунктиром показаны отдельные вклады в  $T_1(T)$ , обусловленные либрационным (1) и модуляционным (2, 3) механизмами.

стандартное отклонение  $\sigma$  (так же как и параметры  $A$ ,  $B$  и  $C$ ) при отсутствии явных выбросов должно иметь близкие значения, сравнимые с экспериментальной погрешностью измерения частоты при любом количестве взятых в обработку по МНК экспериментальных точек. Поэтому непрерывный и регулярный рост  $\sigma$  при последовательном увеличении числа обрабатываемых экспериментальных точек (т.е. при росте температуры), начинающийся с некоторой температуры, должен свидетельствовать о появлении дополнительного источника усреднения ГЭП.

Подобная методика применялась ранее для регистрации возникновения ангармонизма в либрационном движении [7, 8]. Для наглядности можно заменить число точек, взятых в обработку, на температуру последнего измерения для данного температурного диапазона обработки и тем самым получить температурную зависимость  $\sigma(T)$ , которая прямо покажет температурный предел, до которого справедливо соотношение (1), описывающее установившийся квазигармонический режим либрационных колебаний.

Другой подход к проблеме регистрации изменения молекулярной подвижности по частоте ЯКР, по существу полностью аналогичный первому, связан с построением температурной зависимости экспериментального среднего температурного коэффициента частоты ЯКР [5] и анализом степени линейности этой зависимости. Данная методика также использовалась ранее для обнаружения ангармонизма либрационного движения в кристаллах [6]. Заметим, что природа

дополнительного источника усреднения ГЭП легко идентифицируется наблюдением минимума на зависимости  $T_1(T)$  (при развитии ангармонизма либраций зависимость  $T_1(T)$  сохраняет форму (2), но показатель степени  $n$  возрастает до  $n > 3$  [6–8]). Сравнение методик регистрации изменений  $\nu_q(T)$  при наличии термически активированных реориентационных движений и возможность получения новой информации об этих движениях мы рассмотрим на конкретных примерах.

### ЯКР $^{35}\text{Cl}$ В ПИКРИЛХЛОРИДЕ И ЕГО КОМПЛЕКСЕ С НАФТАЛИНОМ

Одним из наиболее ярких примеров соединений с рассматриваемым заторможенным движением могут служить кристаллические 2,4,6-тринитрохлорбензол (пикрилхлорид, далее ПХ) и его комплексное эквимольное соединение с нафталином (далее ПХН). Поведение температурной зависимости времени  $T_1$  спин-решеточной релаксации ядер хлора в этих соединениях обнаруживает [11, 12] реориентационное движение двух групп  $\text{NO}_2$ , находящихся в *орто*-положениях по отношению к атому хлора в молекуле пикрилхлорида. На рис. 1 показаны зависимости  $T_1(T)$  ядер  $^{35}\text{Cl}$  в кристаллах ПХ и ПХН при температурах выше  $\sim 130$  К [11, 12]. Благодаря значительным внутримолекулярным пространственным взаимодействиям (атом хлора не может свободно поместиться между двумя нитрогруппами [13]), каждая *орто*-группа  $\text{NO}_2$  создает на ядре хлора модуляционный механизм квадрупольной спин-решеточной релаксации, который приводит к наблюдению минимумов на зависимости  $T_1(T)$ . Экспериментальная кривая  $T_1(T)$ , например, в чистом пикрилхлориде описывается выражением [11]

$$T_1^{-1}(T)_{\text{obs}} = T_1^{-1}(T)_{\text{libr}} + T_1^{-1}(T)_{\text{mod 1}} + T_1^{-1}(T)_{\text{mod 2}}, \quad (6)$$

где либрационный вклад вида (2) является единственным наблюдаемым до  $\sim 180$  К, а модуляционные вклады вида (4), создаваемые двумя реориентирующимися *орто*-нитрогруппами, дают сложный минимум при более высоких температурах. Подобная ситуация наблюдается и в комплексе ПХН [12], особенностью которого (рис. 1) является меньшая эффективность модуляционного механизма релаксации, проявляющаяся в существенно больших значениях  $T_1$  в минимумах, а также наличие еще одного релаксационного механизма вида (3), связанного с реориентацией целой молекулы пикрилхлорида и приводящего к “увяданию” сигнала ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  выше  $\sim 330$  К. Для каждого соединения отдельные вклады в зависимость  $T_1(T)$  (кроме вклада (3) в ПХН, который для нас здесь несуществен) показаны на рис. 1 пунктиром.



**Таблица 1.** Параметры реориентационного движения *орто*-групп NO<sub>2</sub> в кристаллах ПХ и ПХН

Соединение	$T_{\min}$ , К	$\tau_0 \times 10^{15}$ , с	$E_a$ , кДж/моль	$(q'/q) \times 10^4$	$\nu'$ , кГц	$T_{\max}$ , К	$(1/\tau_c)_{\max} \times 10^{-10}$ , с <sup>-1</sup>
ПХ	251	7.9	27.3	20	78	352	7
	307	25	31.2	30	117		0.7
ПХН	200	25	19.7	4	17.4	326.5	20
	249	3.2	29.1	9	37.1		5

В табл. 1 приведены найденные в работах [11, 12] значения  $T_{\min}$  и параметров  $\tau_0$  и  $E_a$  реориентационного движения *орто*-групп NO<sub>2</sub>, а также относительные вклады в ГЭП на ядрах хлора  $q'/q$ , обусловленные каждой такой группой. Используя эти данные и соотношение (5) и пренебрегая возможным изменением параметра асимметрии  $\eta$  тензора ГЭП, можно оценить соответствующие вклады  $\nu'$  в значения резонансных частот от каждой “неподвижной” NO<sub>2</sub>-группы (табл. 1).

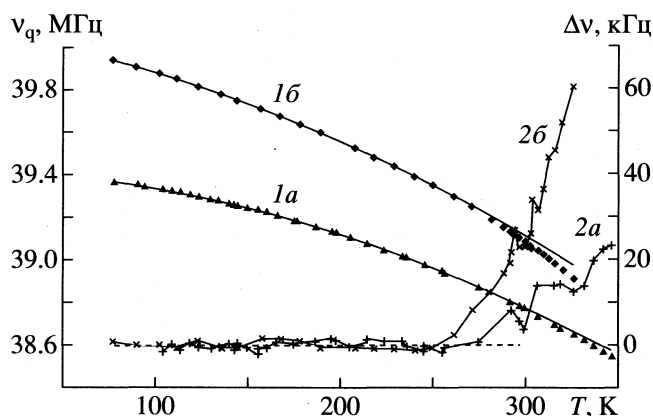
Минимумы в  $T_1(T)_{\text{mod}}$  для двух реориентирующихся групп NO<sub>2</sub> в рассматриваемых соединениях имеют место (см. табл. 1) при температурах, существенно меньших последней температуры  $T_{\max}$  наблюдения сигнала ЯКР ( $T_{\text{пл}} = 354$  К в ПХ и  $T(\text{увядания}) \approx 330$  К в комплексе ПХН). Скорости реориентаций  $(1/\tau_c)_{\max}$ , достигаемые при температурах  $T_{\max}$  (табл. 1), значительно превышают наблюдаемую частоту квадрупольного резонанса  $\omega_q$  ( $\sim 2.5 \times 10^8$  с<sup>-1</sup>), что должно привести к усреднению ГЭП  $q'$ , создаваемого *орто*-нитрогруппами на ядре хлора, и дополнительному уменьшению резонансной частоты с ростом температуры.

На рис. 2 показаны температурные зависимости частоты ЯКР  $\nu_q(T)$  ядер <sup>35</sup>Cl в двух рассматриваемых кристаллах, а на рис. 3 – температурные зависимости  $\sigma(T)$ , полученные обработкой данных по формуле (1) при последовательном включении все большего количества экспериментальных точек, начиная с  $\sim 100$  К. Видно (рис. 3), что выше температуры, соответствующей низкотемпературным минимумам на  $T_1(T)$ , значения  $\sigma$  резко растут, существенно превышая погрешность измерения  $\nu_q$ , которая в этих экспериментах составляла  $\sim 1.0$  кГц. Такой же результат можно получить, построив температурную зависимость среднего температурного коэффициента частоты ЯКР <sup>35</sup>Cl  $\Delta\nu_q/\Delta T$ , которая также представлена на рис. 3. Однако при небольших изменениях в усреднении ГЭП последняя характеристика менее представительна, так как ее изменение происходит на фоне уже имеющейся линейной и довольно значительной температурной зависимости.

В табл. 2 приведены параметры  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $\sigma$  уравнения (1), описывающие квазигармонический характер изменения  $\nu_q(T)$ , который определяется только либрационными колебаниями и спра-

ведлив в указанном в таблице температурном диапазоне. Различие  $\Delta\nu$  между значениями  $\nu_q(T)$ , рассчитанными по (1) с этими параметрами и экстраполированными на более высокие температуры (сплошные линии *1a*, *1б* на рис. 2), и экспериментальными данными показано на рис. 2 и является “чистым” вкладом в  $\nu_q(T)$ , обусловленным реориентацией двух *орто*-нитрогрупп. Поведение  $\Delta\nu(T)$  дает экспериментальную информацию о закономерности роста добавочного усреднения ГЭП при увеличении частот реориентаций с ростом температуры. Эта информация может быть использована для дальнейшего качественного и количественного анализа различных моделей реориентационного движения.

Как видно из рис. 2, величина  $\Delta\nu$  резко растет вплоть до последних температур  $T_{\max}$  наблюдения сигналов ЯКР, достигая  $\sim 25$  и  $\sim 60$  кГц соответственно в кристаллах ПХ и ПХН (табл. 2). Тенденция этого изменения свидетельствует о том, что процесс дополнительного усреднения ГЭП, создаваемого реориентирующимися нитрогруппами, при  $T_{\max}$  еще не закончился. Действительно, частоты реориентаций  $(1/\tau_c)_{\max}$  этих групп при  $T_{\max}$  (см. табл. 1) меньше как либрационных частот целых молекул, которые составляют  $10^{12}$ – $10^{13}$  с<sup>-1</sup>, так и колебательных частот, характерных для



**Рис. 2.** Температурные зависимости частоты  $\nu_q$  ЯКР <sup>35</sup>Cl (*1a*, *1б*) и разности  $\Delta\nu$  (*2a*, *2б*) между частотой ЯКР, рассчитанной по уравнению (1) с параметрами табл. 2 (сплошные линии *1a*, *1б*), и экспериментальной частотой  $\nu_q$  для кристаллов ПХ (*a*) и ПХН (*б*).

Таблица 2. Параметры уравнения (1) для кристаллов ПХ и ПХН

Соединение	$T$ , К	$A$ , МГц	$B \times 10^3$ , МГц/К	$C \times 10^6$ , МГц/К <sup>2</sup>	$\sigma$ , кГц	$T_{\max}$ , К	$\Delta\nu_{\max}$ , кГц
ПХ	77–275	39.4387	0.47	5.83	1.0	352	~25
ПХН	77–260	40.0898	1.56	5.73	1.0	326.5	~60

групп  $\text{NO}_2$  ( $10^{13}$ – $10^{14}$  с<sup>-1</sup> [14]). Таким образом, доля ГЭП  $q'$  на ядрах хлора должна усредняться и при более высоких температурах, достигая некоторого предельного (минимального) значения  $\langle q' \rangle$ , определяемого геометрией взаимодействующих фрагментов молекулы [15].

Очень интересна ситуация, наблюдаемая в комплексе ПХН. Из сравнения данных табл. 1 и 2 видно, что величина  $\Delta\nu_{\max}$ , достигаемая в эксперименте для комплекса ПХН при  $T \approx 330$  К (~60 кГц), уже больше суммы величин  $\nu'$  от двух групп  $\text{NO}_2$  (54.5 кГц), найденных из зависимости  $T_1(T)$ . Этот факт свидетельствует о том, что значения  $q'$  (а следовательно, и  $\nu'$ ) для ПХН занижены, и малая эффективность модуляционного механизма в комплексе ПХН вызвана специфической причиной. Как предположено в [12], возможной (и весьма вероятной) причиной этого может быть определенная степень неравномерности ориентационного потенциала *орто*-групп  $\text{NO}_2$  в ПХН по сравнению с ПХ. Наличие неравномерности, как показано рядом авторов (см., например, [16]), приводит к общему увеличению  $T_1$  (в том числе в минимуме) на множитель  $\exp(\Delta/RT)$ , где  $\Delta$  – разность энергий двух равновесных ориентаций группы  $\text{NO}_2$ , т.е. к заниженной оценке  $q'$  (см. [12]). Если учесть этот множитель в формуле (4) и

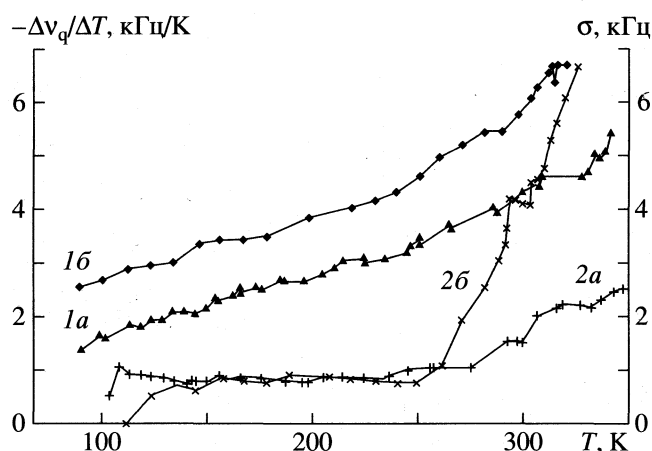


Рис. 3. Температурные зависимости среднего температурного коэффициента частоты  $\Delta\nu_q/\Delta T$  ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  (1а, 1б) и стандартного отклонения  $\sigma$  экспериментальных точек зависимости  $\nu_q(T)$  (2а, 2б) при ее аппроксимации уравнением (1) для кристаллов ПХ (а) и ПХН (б).

предположить, что  $\Delta$  составляет 5–6 кДж/моль, действительные значения  $q'/q$  для *орто*-групп  $\text{NO}_2$  в ПХН увеличатся в 3–5 раз, т.е. до значений, наблюдаемых в чистом пикрилхлориде.

Таким образом, совместный анализ зависимостей  $\nu_q(T)$  и  $T_1(T)$  позволяет сделать важный вывод о характере реориентационного движения *орто*-групп  $\text{NO}_2$ , которое, по крайней мере, в комплексе ПХН следует считать неравномерным. Вполне возможно, что в данном случае движение групп  $\text{NO}_2$  происходит в ориентационном потенциале сложной формы, включающем метастабильные положения равновесия, в которые группы переходят при повороте на  $90^\circ$ .

Итак, рассмотрение температурной зависимости стандартного отклонения экспериментальных точек при анализе температурного поведения частоты ЯКР с помощью квазигармонического приближения позволяет регистрировать появление термически активируемого источника дополнительного усреднения градиента электрического поля на квадрупольных ядрах, природа которого устанавливается по поведению температурной зависимости времени  $T_1$  спин-решеточной релаксации этих ядер. С другой стороны, эта методика устанавливает границы применимости квазигармонического приближения при описании температурной зависимости резонансной частоты. Если дополнительное усреднение ГЭП обусловлено “быстрым” во временной шкале метода ЯКР реориентационным движением атомных групп, соседних по отношению к квадрупольному ядру и связанных с ним невалентным взаимодействием, предложенная методика позволяет выделить “чистый” вклад такого движения в полную температурную зависимость резонансной частоты. Совместный анализ этого вклада и поведения зависимости  $T_1(T)$  способен дать новую информацию о механизме наблюдаемого реориентационного движения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32485а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Woessner D.E., Gutowsky H.S. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 2. P. 440.
2. Kjuntsel I.A., Mokeeva V.A., Shaposhnikov I.G., Soifer G.B. // Z. Naturforsch. 1990. B. 45a. S. 531.
3. Bayer H. // Z. Phys. 1951. B. 130. № 2. S. 227.

4. *Brown R.J.C.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 1. P. 116.
5. *Мокеева В.А., Кюнцель И.А., Соифер Г.Б.* // Физические методы исследования твердых тел // Сб. науч. трудов. Вып. 2. Свердловск, 1977. С. 19–21.
6. *Kjuntsel I.A., Mokeeva V.A., Soifer G.B., Shaposhnikov I.G.* // J. Mol. Struct. 1983. V. 111. P. 183.
7. *Гордеев А.Д., Осипенко А.Н., Соифер Г.Б.* // Радиоспектроскопия. Пермь: Изд. Перм. ун-та, 1993. Вып. 21. С. 81.
8. *Осипенко А.Н., Соифер Г.Б.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 12. С. 2163.
9. *Jones L.V., Sabir M., Smith J.A.S.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1978. V. 11. P. 4077.
10. *Айнбиндер Н.Е.* // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31. № 4. С. 35.
11. *Кюнцель И.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2041.
12. *Кюнцель И.А., Мокеева В.А.* // Там же. 1997. Т. 71. № 10. С. 1813.
13. *Willis J.S., Stewart J.M., Ammon H.L. et al.* // Acta Cryst. 1971. V. 27 B. № 4. P. 786.
14. *Hindawey A.M., Nassar A.M.G., Issa R.M.* // Acta Chim. (Budapest) 1976. V. 88. № 4. P. 341.
15. *Ragle J.L.* // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. № 9. P. 1395.
16. *Look D.C., Lowe I.J.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 9. P. 3437.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193

НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА 3,3-ДИМЕТИЛ-1-БУТЕНА

© 1999 г. Ж. Р. Де Марэ\*, Ю. Н. Панченко\*\*, А. В. Абраменков\*\*

\* Брюссельский свободный университет, факультет наук, Бельгия

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

Поступила в редакцию 11.08.98 г.

Проведена полная оптимизация геометрии 3,3-диметил-1-бутена в неэмпирических приближениях ХФ/6-31 ГФ\*\* и ХФ/6-31 ГФ\* и для полученных наборов геометрических параметров рассчитаны квантово-механические силовые поля. Определены масштабирующие множители для коррекции квантово-механических силовых полей ХФ/6-31 ГФ\*\* // ХФ/6-31 ГФ\*\* и ХФ/6-31 ГФ\* // ХФ/6-31 ГФ\*. Уточнено отнесение некоторых экспериментальных частот колебаний 3,3-диметил-1-бутена.

На современном этапе развития вычислительной колебательной спектроскопии для предсказания колебательных спектров молекул среднего размера требуется несколько масштабирующих множителей (ММ), а не подборка большого количества силовых постоянных. Величины ММ определяют для модельных молекул и переносят на квантово-механические силовые поля больших исследуемых молекул. Эта процедура позволяет избежать переноса большого числа силовых постоянных для построения полного силового поля. Во всех случаях теоретические расчеты проводят в том же самом приближении. В настоящее время ММ найдены для ряда функциональных групп и характерных структурных фрагментов молекул, для которых неэмпирические силовые поля рассчитаны в приближении Хартри–Фока (ХФ) с использованием достаточно полных базисных наборов (т.е. ХФ/6-31 ГФ, ХФ/6-31 ГФ\*, ХФ/6-31 ГФ\*\* и т.д.). Однако, насколько нам известно, такой набор ММ не получен для *трет*-бутила. В связи с этим представляло интерес выполнить неэмпирический колебательный анализ 3,3-диметил-1-бутена (I) с использованием метода ММ. Действительно, частоты колебаний винильной группы хорошо известны и лишь несколько из них будут перекрывать в экспериментальном спектре I полосы *трет*-бутила.

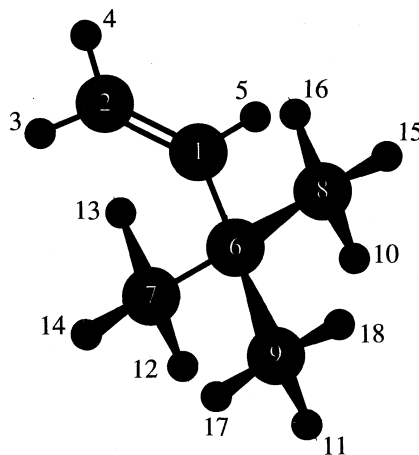
## МЕТОД РАСЧЕТА

Оптимизация геометрии (см. табл. 1) и расчет квантово-механических силовых постоянных I выполнены в приближениях ХФ/6-31 ГФ\*\* и ХФ/6-31 ГФ\* [1] с использованием серии программ ГАУССИАН 94 [2]. Метод масштабирования, развитый Пулаи и др. (см., например, [3]), применен для расчета ММ, которые определены с помощью программы, представленной в [4, 5]. Теоретичес-

кое обоснование метода Пулаи дано в [6, 7]. Методика перенесения ММ обсуждена в [8]. Определение колебательных координат I дано на рисунке и в табл. 2. При уточнении исходных ММ использованы экспериментальные частоты колебаний из [9, 10]. Полученные уточненные ММ приведены в табл. 3. Рассчитанные и экспериментальные частоты колебаний сопоставлены в табл. 4. Наборы масштабированных силовых постоянных в приближениях ХФ/6-31 ГФ\*\*// ХФ/6-31 ГФ\*\* и ХФ/6-31 ГФ\*// ХФ/6-31 ГФ\* можно получить у авторов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Насколько нам известно, структурные параметры I не измеряли. Поэтому в табл. 1 приведена только теоретическая геометрия ( $C_s$ ) молекулы I. Атомы Н12, С7, С6, С1, С2, Н3, Н4 и Н5 лежат в плоскости симметрии. В целом *трет*-бутильная



Молекулярная модель и нумерация атомов 3,3-диметил-1-бутена.

**Таблица 1.** Геометрические параметры 3,3-диметил-1-бутена, рассчитанные в приближениях ХФ/6-31 ГФ\*\* (А) и ХФ/6-31 ГФ\*(Б) (ангстремы и градусы)

Длины связей	А	Б	Валентные углы	А	Б
C1=C2	1.3188	1.3191	C2-C1-H5	117.87	117.91
C1-C6	1.5174	1.5172	C2-C1-H6	128.18	128.16
C6-C7	1.5327	1.5327	H5-C1-C6	113.95	113.93
C6-C8, C6-C9	1.5398	1.5396	C1-C2-H3	122.93	123.01
C2-H3	1.0753	1.0749	C1-C2-H4	120.78	120.87
C2-H4	1.0761	1.0758	H3-C2-H4	116.29	116.11
C1-H5	1.0812	1.0805	C1-C6-C7	112.58	112.58
C7-H12	1.0859	1.0858	C8-C6-C9	109.14	109.13
C7-H13, C7-H14	1.0854	1.0852	C6-C7-H12	110.12	110.14
C8-H10, C9-H11	1.0865	1.0864	H13-C7-H14	108.16	108.14
C8-H15, C9-H18	1.0864	1.0863			
C8-H16, C9-H17	1.0855	1.0854			
Валентные углы	А	Б	Двугранные углы		
C1-C6-C8, C1-C6-C9	108.20	108.24	C1-C6-C7-H12	180.00	
C7-C6-C8, C7-C6-C9	109.33	109.30	C2-C1-C6-C7	0.00	
C6-C7-H13, C6-C7-H14	111.46	111.48	H3-C2-C1-H5	180.00	
H12-C7-H13, H12-C7-H14	107.74	107.72	H3-C2-C1-C6	0.00	
C6-C8-H10, C6-C9-H11	110.76	110.77	H4-C2-C1-H5	0.00	
C6-C8-H15, C6-C9-H18	111.21	111.23	H4-C2-C1-C6	180.00	
C6-C8-H16, C6-C9-H17	110.95	110.98	H5-C1-C6-C7	180.00	
H10-C8-H15, H11-C9-H18	107.76	107.74			
H10-C8-H16, H11-C9-H17	108.17	108.13			
H15-C8-H16, H17-C9-H18	107.86	107.85			
Двугранные углы	А		Б		
C1-C6-C7-H13, C1-C6-C7-H14	60.48		60.48		
C1-C6-C8-H10, C1-C6-C9-H11	177.27		177.28		
C1-C6-C8-H15, C1-C6-C9-H18	57.47		57.48		
C1-C6-C9-H17, C1-C6-C8-H16	62.58		62.59		
C2-C1-C6-C8, C2-C1-C6-C9	120.93		120.92		
H5-C1-C6-C9, H5-C1-C6-C8	59.07		59.08		
C7-C6-C9-H11, C7-C6-C8-H10	59.79		59.79		
C7-C6-C9-H18, C7-C6-C8-H15	179.60		179.59		
C7-C6-C8-H16, C7-C6-C9-H17	60.35		60.35		
C8-C6-C7-H12, C9-C6-C7-H12	59.71		59.69		
C9-C6-C7-H14, C8-C6-C7-H13	59.81		59.83		
C8-C6-C7-H14, C9-C6-C7-H13	179.23		179.21		
C9-C6-C8-H10, C8-C6-C9-H11	59.74		59.69		
C9-C6-C8-H16, C8-C6-C9-H17	179.89		179.82		
C8-C6-C9-H18, C9-C6-C8-H15	60.06		60.11		
Энергия, а. е.	-234.193248		-234.173950		

Примечание. Значения двугранных углов, указанных в левой колонке, имеют знак "плюс", а значения углов в правой колонке – знак "минус".

Таблица 2. Определение колебательных координат 3,3-диметил-1-бутена

№	Координата	Определение
1	C1=C2 вал.	$r(C1=C2)$
2	C1-C6 вал.	$r(C1-C6)$
3	C6-(C) <sub>3</sub> вал.	$[r(C6-C7) + r(C6-C8) + r(C6-C9)]/3^{1/2}$
4	C6-(C) <sub>3</sub> а. вал.	$[2r(C6-C7) - r(C6-C8) - r(C6-C9)]/6^{1/2}$
5	C6-(C) <sub>3</sub> а. вал.	$[r(C6-C8) - r(C6-C9)]/2^{1/2}$
6	C2-H3 вал.	$r(C2-H3)$
7	C2-H4 вал.	$r(C2-H4)$
8	C1-H5 вал.	$r(C1-H5)$
9	C7(H) <sub>3</sub> вал.	$[r(C7-H12) + r(C7-H13) + r(C7-H14)]/3^{1/2}$
10	C7(H) <sub>3</sub> а. вал.	$[2r(C7-H12) - r(C7-H13) - r(C7-H14)]/6^{1/2}$
11	C7(H) <sub>3</sub> а. вал.	$[r(C7-H13) - r(C7-H14)]/2^{1/2}$
12	C8(H) <sub>3</sub> вал.	$[r(C8-H10) + r(C8-H15) + r(C8-H16)]/3^{1/2}$
13	C8(H) <sub>3</sub> а. вал.	$[2r(C8-H10) - r(C8-H15) - r(C8-H16)]/6^{1/2}$
14	C8(H) <sub>3</sub> а. вал.	$[r(C8-H15) - r(C8-H16)]/2^{1/2}$
15	C9(H) <sub>3</sub> вал.	$[r(C9-H11) + r(C9-H18) + r(C9-H17)]/3^{1/2}$
16	C9(H) <sub>3</sub> а. вал.	$[2r(C9-H11) - r(C9-H18) - r(C9-H17)]/6^{1/2}$
17	C9(H) <sub>3</sub> а. вал.	$[r(C9-H18) - r(C9-H17)]/2^{1/2}$
18	=CH <sub>2</sub> нож.	$[2\angle H3C2H4 - \angle C1C2H3 - \angle C1C2H4]/6^{1/2}$
19	=CH <sub>2</sub> маят.	$[\angle C1C2H3 - \angle C1C2H4]/2^{1/2}$
20	C=C-C деф.	$\angle C2C1C6$
21	=C-H маят.	$[\angle H5C1C2 - \angle H5C1C6]/2^{1/2}$
22	C6(C) <sub>3</sub> с. деф.	$[\angle C7C6C9 + \angle C7C6C8 + \angle C8C6C9 - \angle C1C6C7 - \angle C1C6C8 - \angle C1C6C9]/6^{1/2}$
23	C6(C) <sub>3</sub> с. маят.	$[2\angle C1C6C7 - \angle C1C6C8 - \angle C1C6C9]/6^{1/2}$
24	C6(C) <sub>3</sub> а. маят.	$[\angle C1C6C8 - \angle C1C6C9]/2^{1/2}$
25	C6(C) <sub>3</sub> а. деф.	$[2\angle C8C6C9 - \angle C7C6C9 - \angle C7C6C8]/6^{1/2}$
26	C6(C) <sub>3</sub> а. деф.	$[\angle C7C6C9 - \angle C7C6C8]/2^{1/2}$
27	C7(H) <sub>3</sub> с. деф.	$[\angle H12C7H13 + \angle H12C7H14 + \angle H13C7H14 - \angle C6C7H12 - \angle C6C7H13 - \angle C6C7H14]/6^{1/2}$
28	C7(H) <sub>3</sub> с. маят.	$[2\angle C6C7H12 - \angle C6C7H13 - \angle C6C7H14]/6^{1/2}$
29	C7(H) <sub>3</sub> а. маят.	$[\angle C6C7H13 - \angle C6C7H14]/2^{1/2}$
30	C7(H) <sub>3</sub> а. деф.	$[2\angle H13C7H14 - \angle H12C7H13 - \angle H12C7H14]/6^{1/2}$
31	C7(H) <sub>3</sub> а. деф.	$[\angle H12C7H13 - \angle H12C7H14]/2^{1/2}$
32	C8(H) <sub>3</sub> с. деф.	$[\angle H16C8H10 + \angle H16C8H15 + \angle H10C8H15 - \angle C6C8H16 - \angle C6C8H10 - \angle C6C8H15]/6^{1/2}$
33	C8(H) <sub>3</sub> с. маят.	$[2\angle C6C8H10 - \angle C6C8H15 - \angle C6C8H16]/6^{1/2}$
34	C8(H) <sub>3</sub> а. маят.	$[\angle C6C8H16 - \angle C6C8H15]/2^{1/2}$
35	C8(H) <sub>3</sub> а. деф.	$[2\angle H16C8H15 - \angle H10C8H15 - \angle H16C8H10]/6^{1/2}$
36	C8(H) <sub>3</sub> а. деф.	$[\angle H16C8H10 - \angle H10C8H15]/2^{1/2}$
37	C9(H) <sub>3</sub> с. деф.	$[\angle H17C9H11 + \angle H17C9H18 + \angle H11C9H18 - \angle C6C9H17 - \angle C6C9H11 - \angle C6C9H18]/6^{1/2}$
38	C9(H) <sub>3</sub> с. маят.	$[2\angle C6C9H11 - \angle C6C9H18 - \angle C6C9H17]/6^{1/2}$
39	C9(H) <sub>3</sub> а. маят.	$[\angle C6C9H17 - \angle C6C9H18]/2^{1/2}$
40	C9(H) <sub>3</sub> а. деф.	$[2\angle H17C9H18 - \angle H11C9H18 - \angle H17C9H11]/6^{1/2}$
41	C9(H) <sub>3</sub> а. деф.	$[\angle H17C9H11 - \angle H11C9H18]/2^{1/2}$
42	=CH <sub>2</sub> веер.	C1 выход из плоскости C2H3H4
43	=C-H веер.	H5 выход из плоскости C1C2C6
44	C6-C1 кр.	$[\angle C2C1C6C7 + \angle C2C1C6C8 + \angle C2C1C6C9 + \angle H5C1C6C7 + \angle H5C1C6C8 + \angle H5C1C6C9]/6$
45	C6-C7 кр.	$[\angle C1C6C7H12 + \angle C1C6C7H13 + \angle C1C6C7H14 + \angle C8C6C7H12 + \angle C8C6C7H13 + \angle C8C6C7H14 + \angle C9C6C7H12 + \angle C9C6C7H13 + \angle C9C6C7H14]/9$
46	C6-C8 кр.	$[\angle C1C6C8H10 + \angle C1C6C8H15 + \angle C1C6C8H16 + \angle C7C6C8H10 + \angle C7C6C8H15 + \angle C7C6C8H16 + \angle C9C6C8H10 + \angle C9C6C8H15 + \angle C9C6C8H16]/9$
47	C6-C9 кр.	$[\angle C1C6C9H11 + \angle C1C6C9H17 + \angle C1C6C9H18 + \angle C7C6C9H11 + \angle C7C6C9H17 + \angle C7C6C9H18 + \angle C8C6C9H11 + \angle C8C6C9H17 + \angle C8C6C9H18]/9$
48	C2=C1 кр.-деф.	$[\angle H4C2C1C6 + \angle H5C1C2H3 + \angle C6C1C2H4 + \angle C6C1C2H4]/2$

Обозначения: а. – антисимметричное, с. – симметричное, вал. – валентное, деф. – деформационное, нож. – ножничное, маят. маятниковое, веер. – веерное, кр.-деф. – крутильно-деформационное, кр. – крутильное.

**Таблица 3.** Масштабирующие множители для силовых полей 3,3-диметил-1-бутена, рассчитанных в приближениях ХФ/6-31 ГФ\*\* // ХФ/6-31 ГФ\*\* (А) и ХФ/6-31 ГФ\*//ХФ/6-31 ГФ\* (Б)

№ в табл. 2	Координата	А	Б
1	$r(\text{C}=\text{C})$	0.7549	0.7554
2	$r(\text{C}1-\text{C}6)$	0.8278	0.8278
3-5	$r(\text{C}6-\text{C}7, 8, 9)$	0.9131	0.9075
6-8	$r(=\text{C}-\text{H})$	0.8189	0.8096
9-17	$r(\text{C}7, 8, 9-\text{H})$	0.8112	0.8022
18	$\delta(=\text{CH}_2)$ нож.	0.7876	0.7779
19	$\rho(=\text{CH}_2)$ маят.	0.8148	0.8129
20	$\delta(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ деф.	0.8121	0.8021
21	$\rho(\text{C}1-\text{H}5)$ маят.	0.8458	0.8305
22, 25, 26	$\delta(\text{C}6\text{C}_3)$ деф.	0.6853	0.6863
23, 24	$\rho(\text{C}6\text{C}_3)$ маят.	0.7880	0.7879
27, 30-32, 35-37, 40, 41	$\delta(\text{C}7,8, 9\text{H}_3)$ деф.	0.7962	0.7794
28, 29, 33, 34, 38, 39	$\rho(\text{C}7,8, 9\text{H}_3)$ маят.	0.7945	0.7822
42	$\chi(=\text{CH}_2)$ веер.	0.7238	0.7228
43	$\chi(\text{C}1-\text{H}5)$ веер.	0.7744	0.7720
44	$\tau(\text{C}6-\text{C}1)$ кр.	0.8171	0.8171
45-47	$\tau(\text{C}6-\text{C}7, 8, 9)$ кр.	0.8129	0.8125
48	$\tau(\text{C}=\text{C})$ кр. деф.	0.7712	0.7684

Обозначения см. табл. 2.

группа не сохраняет симметрию  $C_{3v}$ . Тем не менее низкоэнергетическая структура представляет собой "шахматную" форму, в которой атом Н12 находится в *транс*-положении по отношению к формальной двойной связи  $\text{C}1=\text{C}2$  и наиболее удален от нее. Два других водородных атома метильной группы  $\text{C}7\text{H}_3$  находятся в "шахматном" положении относительно двойной связи. "Затененная" структура с Н12 в *цис*-положении к связи  $\text{C}1=\text{C}2$  представляет собой переходное состояние (одно отрицательное собственное значение), лежащее на ~5.6 ккал/моль выше энергии указанной низкоэнергетической структуры.

Колебательный спектр молекулы I неоднократно измеряли на протяжении полувека [9, 11-13]. Однако наиболее полное исследование к настоящему времени выполнено недавно в [9], где вновь получен спектр комбинационного рассеяния и приведены результаты ранее выполненных измерений ИК-спектра поглощения.

Решение прямой колебательной задачи для I с квантово-механическим силовым полем, исправленным с помощью одного исходного ММ для всех координат (0.82), показало правильность отнесения большинства частот колебаний в [9] и совпадение численных значений частот для ряда колебаний. Совпадение ожидалось по аналогии со спектрами родственных молекул и подтверждается

частотами, рассчитанными в данной работе. Следовательно, некоторые экспериментальные полосы характеризуются приблизительно теми же самыми частотами, и они перекрываются. К сожалению, в табл. 1 в [9] частоты колебаний не разнесены по симметрии, и описание некоторых из них не вполне однозначно. Тем не менее следует отметить, что каждая из экспериментальных частот при решении обратной колебательной задачи в [9] заранее отнесена к определенной колебательной координате. Важно напомнить, что использование одного ММ, общего для всех координат квантово-механического силового поля, как отмечено в [14-17], не меняет форм колебаний (собственные векторы).

Отличия в принятом здесь отнесении по сравнению с [9] приведены ниже. Прежде всего, частоты валентных колебаний связей  $\text{C}-\text{H}$  метильных групп ниже обычно наблюдаемых в спектрах метилпроизводных других соединений. Например, в табл. 4 в отличие от [9] частота  $2960 \text{ см}^{-1}$  отнесена к  $\nu_3 (\nu(\text{C}1-\text{H}5)_{\text{вал}})$ , а три полосы при  $2931, 2907$  и  $2867 \text{ см}^{-1}$  интерпретированы как экспериментальные аналоги девяти частот колебаний  $\nu_4-\nu_8$  и  $\nu_{29}-\nu_{32}$ . Приведенное разнесение частот валентных колебаний связей  $\text{C}-\text{H}$  следует непосредственно из частот, рассчитанных из квантово-механического силового поля, масшта-

Таблица 4. Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний 3,3-диметил-1-бутена (см<sup>-1</sup>)

$\nu$	Отнесение	Опыт [8]	Расчет	$\nu$	Отнесение	Опыт [8]	Расчет
Симметрия $a'$				Симметрия $a'$			
1	$\nu(=CH_2)$ а. вал.	3085	3072	25	$\delta(CC_3)$ с. деф.	355	363
2	$\nu(=CH_2)$ с. вал.	3003	3003	26	$\delta(CC_3)$ а. деф.	318	318
3	$\nu(C1-H5)$ вал.	2960	2973	27	$\rho(CC_3)$ с. маят.	—	281
4	$\nu(C7H_3)$ а. вал.	2931	2931	28	$\tau(C6-C8, 9)$ кр.	256[10]	260
5	$\nu(C8, 9H_3)$ а. вал.	2931	2926	Симметрия $a''$			
6	$\nu(C8, 9H_3)$ а. вал.	2907	2920	29	$\nu(C7H_3)$ а. вал.	2931	2933
7	$\nu(C7H_3)$ с. вал.	2867	2870	30	$\nu(C8, 9H_3)$ а. вал.	2931	2925
8	$\nu(C8, 9H_3)$ с. вал.	2867	2861	31	$\nu(C8, 9H_3)$ а. вал.	2907	2916
9	$\nu(C=C)$ вал.	1644	1644	32	$\nu(C8, 9H_3)$ с. вал.	2867	2858
10	$\delta(C7H_3)$ а. деф. + $\delta(C8, 9H_3)$ а. деф.	1479	1474	33	$\delta(C7H_3)$ а. деф.	1462	1459
11	$\delta(C8, 9H_3)$ а. деф.	1462	1460	34	$\delta(C8H_3)$ а. деф. - $\delta(C9H_3)$ а. деф.	1448	1442
12	$\delta(C7H_3)$ а. деф. - $\delta(C8, 9H_3)$ а. деф.	1448	1446	35	$\delta(C8, 9H_3)$ а. деф.	1448	1438
13	$\delta(=CH_2)$ нож.	1418	1415	36	$\delta(C8H_3)$ с. деф. - $\delta(C9H_3)$ с. деф.	1364	1373
14	$\delta(C8, 9H_3)$ с. деф. + $\delta(C7H_3)$ с. деф.	1385	1394	37	$\rho(C7H_3)$ а. маят.	1208	1216
15	$\delta(C7H_3)$ а. деф. - $\delta(C8, 9H_3)$ с. деф.	1364	1377	38	$\rho(C8H_3)$ маят. - $\rho(C9H_3)$ маят.	1024	1026
16	$\rho(C1-H5)$ маят.	1310	1314	39	$\chi(C1-H5)$ веер.	1001	1007
17	$\rho(C8, 9H_3)$ с. маят.	1271	1264	40	$\rho(C7H_3)$ маят. - $\rho(C8H_3)$ маят. + $\rho(C9H_3)$ маят.	—	930
18	$\rho(C7H_3)$ с. маят. + $\rho(C8, 9H_3)$ с. маят.	1208	1208	41	$\nu(CC_3)$ а. вал.	927	926
19	$\rho(=CH_2)$ маят.	1068	1062	42	$\chi(=CH_2)$ веер.	910	910
20	$\rho(C7H_3)$ с. маят. - $\rho(C8, 9H_3)$ с. маят.	—	995	43	$\tau(C=C)$ кр. - деф.	683	670
21	$\nu(CC_3)$ а. вал.	927	933	44	$\delta(CC_3)$ а. деф.	355	351
22	$\nu(C1-C6)$ вал.	883	879	45	$\rho(CC_3)$ а. маят.	298	299
23	$\nu(CC_3)$ с. вал.	718	709	46	$\tau(C6-C7)$ кр.	—	287
24	$\delta(C=C-C)$ деф.	520	502	47	$\tau(C6-C8, 9)$ кр.	—	225
				48	$\tau(C1-C6)$ кр.	93	98

Обозначения см. табл. 2.

бированного множителем 0.82. (Этот ММ немного уменьшился при дальнейшем уточнении (см. табл. 3).) Указанные три полосы в [9] отнесены лишь к пяти валентным колебаниям групп  $CH_3$ .

Масштабированное квантово-механическое силовое поле дает несколько "смешанных" форм колебаний в согласии с результатами в [8]. Использование для этих мод теоретических изотопных сдвигов позволило получить вполне надежные отнесения для соответствующих частот. Примером служит колебание  $\rho(C1-H5)_{\text{маят}}$  ( $\nu_{16}$ ), теоретическая частота которого ( $1314 \text{ см}^{-1}$ ) сопоставлена с полосой  $1310 \text{ см}^{-1}$ . Частоты остальных плоских и неплюских колебаний винильной группы довольно характеристичны, и их отнесения полностью совпадают с приведенными в [9]. В настоящей работе теоретические изотопные сдвиги

позволили отнести полосы, наблюдаемые в экспериментальных спектрах к частотам маятниковых (внешних деформационных) колебаний групп  $-CH_3$  ( $\nu_{17}, \nu_{18}, \nu_{20}, \nu_{37}, \nu_{38}$  и  $\nu_{40}$  в табл. 4) более надежно по сравнению с [9]. Заметим, что отнесения деформационных (внутренних деформационных) колебаний метильных групп (частоты  $\nu_{10}-\nu_{12}, \nu_{14}, \nu_{15}, \nu_{33}-\nu_{36}$ ) полностью совпадают с представленными в [9].

Следует подчеркнуть взаимозависимость колебаний структурного фрагмента  $=C-C(CH_3)_3$ . Действительно, большие вклады в колебания скелета этой группы атомов вносят маятниковые и деформационные колебания атомов водорода в метильных группах. Поэтому отклонение рассчитанной частоты  $\nu_{24}$  от ее экспериментального значения (см. табл. 4) связано, очевидно, с участи-



ем в этом колебании симметричного маятниково-го колебания метильной группы  $C7H_3$  и симметричного маятникового колебания атомов углерода трех метильных групп. К оптимизации всего набора ММ привлечены значения четырех экспериментальных маятниковых колебаний ( $\nu_{17}$ ,  $\nu_{18}$ ,  $\nu_{37}$  и  $\nu_{38}$  в табл. 4) и лишь одна частота колебания  $\delta(C=C-C)_{\text{деф}}$ . Эти пять частот в процедуре уточнения ММ взяты с одинаковым весом, что привело к небольшому завышению ММ для координаты  $\delta(C=C-C)$  в табл. 3. Однако это практически не могло повлиять на значения ММ для координат *трет*-бутильной группы.

Таким же образом колебания скелета дают вклады в частоты указанных колебаний метильных групп. При определении ММ для координат этих колебаний удалось использовать одно из преимуществ метода ММ. В самом деле, для получения одного и того же ММ для нескольких квазиэквивалентных координат можно использовать экспериментальные частоты, число которых меньше числа указанных координат. (Это очень важно, потому что довольно часто вполне надежно отнесены одна или несколько экспериментальных частот колебаний, описываемых квазиэквивалентными координатами.) Напротив, при решении обратной колебательной задачи с использованием начального набора квантово-механических силовых постоянных необходимо привлечь весь набор экспериментальных частот колебаний или принять одинаковыми силовые постоянные для квазиэквивалентных координат (см., например, [18]). Последнее представляет собой существенно более жесткое условие, чем равенство ММ, так как *квантово-механические силовые постоянные для квазиэквивалентных координат часто неодинаковы*. Наиболее важно, что при получении одного значения ММ, общего для всех квазиэквивалентных координат, достаточно знать лишь одну частоту колебания с надежным отнесением для одной из квазиэквивалентных координат. Примером могут служить шесть частот маятниковых колебаний метильных групп, для которых в [9] найдены лишь четыре экспериментальные частоты ( $\nu_{17}$ ,  $\nu_{18}$ ,  $\nu_{37}$  и  $\nu_{38}$  в табл. 4). Частоты  $995\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{20}$ ) и  $930\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{40}$ ), рассчитанные с помощью масштабированного квантово-механического силового поля, показывают, что соответствующие экспериментальные аналоги, очевидно, перекрываются интенсивными полосами  $1001\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{39}$ , винильная группа),  $927\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{41}$ ) и  $910\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{42}$ , винильная группа).

Что касается колебаний скелета группы  $-CC_3$ , то в табл. 1 в [9] колебание  $\nu(C1-C6)_{\text{вал}}$  не выделено из других скелетных колебаний, а изменения углов  $C-C-C$  не разделены на деформационные и

маятниковые. Тем не менее, различие в отнесении скелетных колебаний группы  $-CC_3$  в настоящей работе и в [9] сводится лишь к частоте  $\nu_{27}$  ( $\rho(CC_3)_{\text{с.маят}}$ ), для которой в настоящей работе получено значение  $281\text{ см}^{-1}$ . Отметим, что в крутильное колебание  $\tau(C-CC_3)$  дают вклады неплоские колебания винильной группы  $-CH=CH_2$ . В то время как рассчитанная частота  $\nu_{24}$  занижена из-за вкладов других колебаний (см. выше) в данном случае вклады неплоских колебаний винильной группы приводят к завышению рассчитанного значения  $\nu_{48}$  на  $5\text{ см}^{-1}$  (табл. 4).

При уточнении ММ для крутильных колебаний метильных групп ( $\nu_{28}$ ,  $\nu_{46}$  и  $\nu_{47}$ ) использовано экспериментальное значение частоты крутильного колебания  $256\text{ см}^{-1}$ . Оно взято как экспериментальная частота торсионного колебания метильных групп молекулы 2,3,3-триметил-1-бутена [10]. При решении обратной колебательной задачи для 2,3,3-триметил-1-бутена в [10] для всех трех крутильных колебаний принята экспериментальная частота  $256\text{ см}^{-1}$ . Однако настоящий расчет показывает, что для I частоты этих торсионных колебаний разнятся на  $\sim 60\text{ см}^{-1}$  (см.  $\nu_{28}$ ,  $\nu_{46}$  и  $\nu_{47}$  в табл. 4).

Использованные в данной работе более высокие приближения (ХФ/6-31 ГФ\*\* и ХФ/6-31 ГФ\*), близкие к хартри-фоковскому пределу, позволяют получить значения ММ, близкие к единице [6, 7] и дать вполне надежное отнесение всех частот колебаний молекулы I. Значения некоторых из полученных ММ (табл. 3) близки друг к другу. Следовательно, при практических расчетах они могут быть приняты равными, например, при перенесении их на силовые поля соответствующих молекулярных групп в больших молекулах.

Авторы благодарны проф. Краудеру (Prof. G.A. Crowder, Louisiana Tech University) за предоставление спектров КР молекулы I.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-34085).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hehre W.H., Ditchfield R., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 2257.
2. Gaussian 94. Revision B.3. / Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 1995.
3. *Panchenko Yu.N., Pulay P., Török F.* // J. Mol. Structure. 1976. V. 34. P. 283.
4. *Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 1. С. 29.
5. *Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 497.

6. *Pupyshev V.I., Panchenko Yu.N., Bock Ch.W., Pongor G.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 1247.
7. *Panchenko Yu.N., De Maré G.R., Pupyshev V.I.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 17544.
8. *Панченко Ю.Н.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1996. Т. 37. № 5. С. 453.
9. *Crowder G.A.* // Spectrosc. Lett. 1996. V. 29. P. 11.
10. *Crowder G.A., Wu Tian* // Ibid. 1994. V. 27. P. 967.
11. *Sheppard N.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 455.
12. *Craver C.D. (ed.)* // The Coblentz Society Desk Book of Infrared Spectra. 2nd Ed. Kirkwood, MO: The Coblentz Soc., 1983.
13. *Fenske M.R., Braun W.G., Wiegand R.V. et al.* // Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1947. V. 19. P. 700.
14. *Панченко Ю.Н., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 592.
15. *Pupyshev V.I., Stepanov N.F., Krasnoshchiokov S.V. et al.* // J. Mol. Struct. 1996. V. 376. P. 363.
16. *Панченко Ю.Н.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 4. С. 800.
17. *Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф., Панченко Ю.Н.* // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. С. 210.
18. *Кураמיшина Г.М., Ягола А.Г.* // Там же. 1997. Т. 38. С. 221.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183.123.2

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СТЕРИЧЕСКОГО ФАКТОРА  
ПРИ СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИОНИТАМИ**

© 1999 г. В. А. Кузьминых, М. В. Рожкова, Г. А. Чикин

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 16.07.97 г.

Проведен анализ и предложен способ оценки степени влияния стерического фактора на диффузию крупных органических ионов (молекул) внутри ионита локально по его объему и в состояниях, близких к равновесию. Решение конкретной задачи приведено на примере пигментов, придающих окраску растворам сахарозы, при их сорбции анионитом АВ-17-2П, равновесие которой подчиняется закону Ленгмюра. Показано, что с увеличением концентрации органического вещества во взаимодействующем с ионитом растворе степень влияния стерического фактора на внутреннюю диффузию возрастает.

Экспериментально наблюдаемое резкое снижение скорости сорбции крупных по размерам органических ионов (молекул) ионитами и наступление состояния “ложного равновесия”, весьма далекого от завершения процесса [1–3], вызвало необходимость создания феноменологической теории кинетики и динамики сорбции с переменным коэффициентом внутренней диффузии

$$\bar{D} = \bar{D}_0(1 - \bar{v}\bar{c}/v_0) = \bar{D}_0(1 - \varepsilon f), \quad (1)$$

явно учитывающим стерический фактор, влияние которого характеризуется параметром

$$\varepsilon = \bar{v}\bar{c}_\infty/v_0 = (\bar{D}_0 - \bar{D}_\infty)/\bar{D}_0 \quad (2)$$

– степенью заполнения ячеек трехмерной матрицы ионита органическим веществом в состоянии равновесия (время  $t \rightarrow \infty$ ), где  $f = \bar{c}/\bar{c}_\infty$  – степень достижения равновесия в локальном объеме зерна ионита;  $\bar{c}$ ,  $\bar{c}_\infty$  – текущая и конечная равновесные концентрации сорбированного вещества в этом объеме;  $\bar{v}$  – объем, занимаемый в ионите единицей (моль, кг) сорбированного вещества;  $v_0$  – средняя доля локального объема ионита, приходящаяся на свободное от матрицы пространство;  $\bar{D}_0$ ,  $\bar{D}_\infty$  – коэффициенты диффузии (взаимодиффузии), характеризующие индивидуальную подвижность органического иона (молекулы) и диффузионную проницаемость ионита в начале сорбции ( $f \rightarrow 0$ ) – при отсутствии органического вещества в ионите и ее завершении ( $f \rightarrow 1$ ) – максимальном заполнении ячеек матрицы ионита сорбируемым органическим веществом в данных условиях проведения процесса [4, 5].

Явный учет стерического фактора позволил аппроксимировать реальные выходные кривые сорбции гуминовых веществ природных вод [6] и

продуктов щелочного распада редуцирующих сахаров (ПЩР) [7] анионитами в различных условиях проведения процесса – в отличие от модели с постоянным коэффициентом диффузии ( $\bar{D} \equiv \bar{D}_0$ ) и поверхностным сорбирующим слоем [8, 9], не учитывающей падение диффузионной проницаемости ионита по мере его заполнения органическим веществом, размеры частиц которого соизмеримы с размерами ячеек матрицы ионита.

Таким образом, достаточно корректное описание реальных процессов кинетики и динамики сорбции органических веществ ионитами предполагает необходимость включения в традиционную постановку и решение обратной кинетико-динамической задачи нахождения значения параметра  $\varepsilon$ , учитывающего влияние стерического фактора помимо знания равновесных, кинетических и динамических характеристик процесса, а также ряда других исходных данных [10, 11].

Непосредственно из определения этого параметра, согласно уравнению (2), следует, что его значение зависит от концентрационных условий, природы сорбируемого вещества, ионообменного материала, и следовательно, его необходимо находить для каждого конкретного сорбционного процесса. В данной работе предлагается способ оценки влияния стерического фактора на внутреннюю диффузию органического вещества по изотерме сорбции, иллюстрируемый на конкретном примере. Также приводится анализ неоднородности фазы ионита по отношению к диффузионной проницаемости и влиянию стерического фактора на разных участках зерна ионита и стадиях сорбционного процесса.

Для количественной интерпретации локального влияния стерического фактора на внутридиффузионный процесс на различных его стадиях введем необходимые понятия [12–14]. При пол-

ном отсутствии влияния стерического фактора диффузионная проницаемость ионита по всему объему зерна одинакова, и согласно (1)–(2), максимальна

$$\bar{D} \equiv \bar{D}_0. \quad (3)$$

В реальных условиях сорбции органических веществ диффузионная проницаемость пропорциональна доле свободного для диффузии пространства в данной ячейке матрицы ионита и, согласно (1), носит локальный характер так, что  $\bar{D} < \bar{D}_0$ . Разность между коэффициентами диффузии  $\bar{D}_0$  и  $\bar{D}$  определяет внутридиффузионное торможение процесса за счет локального влияния стерического фактора в данном участке зерна ионита

$$\Delta \bar{D} = \bar{D}_0 - \bar{D} = (\bar{v}\bar{c}/v_0)\bar{D}_0 = \varepsilon f \bar{D}_0, \quad (4)$$

а относительная величина

$$\bar{\mu} = \Delta \bar{D} / \bar{D}_0 = \bar{v}\bar{c}/v_0 = \varepsilon f \quad (5)$$

– это степень, в которой стерический фактор замедляет внутреннюю диффузию органической частицы при локальной степени достижения равновесия  $f$ . Отношение  $\bar{D}/\bar{D}_0$  показывает, в какой степени ( $\mu$ ) перенос органических веществ в ионите соответствует диффузии, свободной от влияния стерического фактора:

$$\mu = \bar{D}/\bar{D}_0 = 1 - \varepsilon f (\mu + \bar{\mu} = 1). \quad (6)$$

Очевидно также, что разность между реальным диффузионным сопротивлением ионита

$$R = 1/\bar{D} \quad (7)$$

и гипотетическим – в отсутствие в фазе ионита органического вещества и соответственно стерического фактора

$$R_0 = 1/\bar{D}_0 \quad (8)$$

приходится на текущее сопротивление диффузионному процессу только за счет стерического фактора

$$\bar{R} = R - R_0 = 1/\bar{D} - 1/\bar{D}_0. \quad (9)$$

Тогда ранее введенные степени влияния стерического фактора ( $\bar{\mu}$ ) и “свободной” диффузии ( $\mu$ ) на внутридиффузионный процесс выражают не что иное, как часть реального сопротивления внутреннему массопереносу со стороны ионита, приходящуюся на его диффузионные составляющие

$$\bar{\mu} = \bar{R}/(\bar{R} + R_0), \quad \mu = R_0/(\bar{R} + R_0) \quad (10)$$

при наличии и отсутствии стерического фактора соответственно.

Относительный вклад стерического фактора во внутридиффузионное сопротивление ионита

определяется отношением его стерической и чисто диффузионной составляющих

$$\bar{P} = \bar{R}/R_0 = \bar{\mu}/\mu = (\bar{D}_0 - \bar{D})/\bar{D} = \varepsilon f/(1 - \varepsilon f). \quad (11)$$

При локальном текущем значении критерия

$$\bar{P} > 1 \quad (12)$$

диффузионное торможение процесса внутри ионита в большей мере определяется стерическим фактором. В условиях “ложного равновесия”, когда на внешних участках зерна ионита ячейки матрицы заполнены органическим веществом полностью

$$\varepsilon = \bar{v}\bar{c}_\infty/v_0 = (\bar{D}_0 - \bar{D}_\infty)/\bar{D}_0 = 1 \quad (13)$$

диффузионная проницаемость ионита

$$\bar{D} = \bar{D}_\infty = 0, \quad (14)$$

и его диффузионное сопротивление на этих участках полностью определяется стерическим фактором

$$\bar{P}_{\varepsilon=1} = f/(1-f) \xrightarrow{f \rightarrow 1} \infty. \quad (15)$$

В то же время в несорбирующем ядре зерна ионита [15]

$$\bar{P} = f/(1-f) \xrightarrow{f \rightarrow 0} 0 \quad (16)$$

и диффузионная проницаемость ионита равна исходной (3).

Таким образом, при достижении состояния “ложного равновесия” фаза ионита неоднородна как к распределению сорбированного вещества [16], так и к диффузионной проницаемости и влиянию стерического фактора. В результате, в первом приближении реализуется модель с неоднородным предельным заполнением ионита органическим веществом

$$f = 1, \quad \bar{D} = \bar{D}_\infty = 0, \quad \bar{P} = \infty, \quad r_0 \geq r \geq r_0 - l, \quad (17)$$

$$f = 0, \quad \bar{D} = \bar{D}_0, \quad \bar{P} = 0, \quad r_0 - l > r \geq 0, \quad (18)$$

где  $l, r_0 - l$  – толщина поверхностного сорбирующего слоя и радиус несорбирующего ядра в ионите, в отличие от [8, 9, 15], медленно меняющиеся во времени. Помимо этого предлагаемый явный учет стерического фактора позволяет контролировать “самоторможение” диффузионного процесса [15] и уменьшение проницаемости матрицы ионита в поверхностном сорбирующем слое вплоть до предельной нулевой, характерной для состояния “ложного равновесия” с существенным различием влияния стерического фактора на периферийных и внутренних слоях ионита ( $\bar{P}_{r=r_0} = \infty, \bar{P}_{r=0} = 0$ ).

В соответствии с введенным определением (5) степень влияния стерического фактора зависит

от пространственно-временных координат и представляет собой произведение степени влияния стерического фактора в состоянии равновесия ( $\varepsilon$ ) и степени достижения этого равновесия в данном локальном объеме зерна ионита ( $f$ ). При  $\varepsilon = 1$  эта величина совпадает с локальной степенью достижения равновесия.

Установленная прямая связь локального влияния стерического фактора на диффузию в ионите с концентрационным полем в нем позволяет получить полную количественную картину состояния "ложного равновесия" локально и в среднем по зерну ионита из решения соответствующей диффузионной задачи кинетики и динамики сорбции [4, 5]. Например, согласно (5), средняя по зерну степень влияния стерического фактора на диффузию в зерне ионита связана соответствующим образом с интегральной степенью завершения этого процесса

$$\langle \bar{\mu} \rangle = \frac{3}{r_0} \int_0^{r_0} \bar{\mu} r^2 dr = \varepsilon F < \varepsilon f = \mu(r = r_0). \quad (19)$$

Необходимые для расчета значения параметра, определяющего, согласно (5), степень влияния стерического фактора в состоянии равновесия

$$\varepsilon = \bar{\mu}_\infty = \langle \bar{\mu} \rangle_\infty = (\bar{D}_0 - \bar{D}_\infty) / \bar{D}_0 = \bar{v} \hat{c}_\infty / v_0 \quad (20)$$

могут быть найдены либо прямыми инструментальными методами [17], либо оценены из данных равновесного опыта по изотерме сорбции  $\hat{c}_\infty = f(c)$

$$\varepsilon = \bar{v} f(c) / v_0, \quad (21)$$

где  $c$  – концентрация в растворе, равновесная предельной в ионите  $\hat{c}_\infty$ . Покажем это.

Действительно, согласно последнему представлению (21), степень влияния стерического фактора в состоянии, близком к равновесному, зависит от концентрации взаимодействующего с ионитом раствора: минимальна и равна нулю при малых концентрациях

$$\varepsilon \rightarrow \varepsilon_0 = 0, \quad c \rightarrow 0 \quad (22)$$

и максимальна при достаточно больших концентрациях

$$\varepsilon \rightarrow \varepsilon_\infty = \bar{v} f(\infty) / v_0, \quad c \rightarrow \infty, \quad (23)$$

где  $f(\infty)$  – предельная, максимально допустимая концентрация данного органического вещества в конкретном ионите

$$f(\infty) = \hat{c}_\infty = p. \quad (24)$$

Особенностью "ложно-равновесных" систем является полная реализация свободного в ячейках матрицы ионита пространства сорбированным органическим веществом (13), приводящая, в ито-

ге, к нулевой диффузионной проницаемости ионита (14) в его поверхностных сорбирующих слоях (17). Используя это обстоятельство, согласно (13), запишем

$$\varepsilon_\infty = \bar{v} f(\infty) / v_0 = 1. \quad (25)$$

Откуда может быть выражена предельная, максимально допустимая концентрация в ионите

$$\hat{c}_\infty = f(\infty) = v_0 / \bar{v}, \quad (26)$$

которая, таким образом, определяется относительными размерами ячеек матрицы ионита ( $v_0$ ) и сорбируемых органических частиц ( $\bar{v}$ ). Подставляя найденное значение в (21), получим, что для "ложно-равновесных" систем (13) степень влияния стерического фактора в состоянии равновесия определяется по изотерме сорбции в нормированном виде

$$\varepsilon = f(c) / f(\infty) = \bar{c}_\infty / \hat{c}_\infty. \quad (27)$$

В более общем случае имеет место соотношение

$$\varepsilon / \varepsilon_\infty = f(c) / f(\infty) = \bar{c}_\infty / \hat{c}_\infty, \quad (28)$$

а так как параметр  $\varepsilon$ , согласно (2), выражает относительное изменение диффузионной проницаемости ионита под действием стерического фактора за время протекания процесса сорбции, то предельное значение

$$\bar{D}_\infty = (1 - \varepsilon) \bar{D}_0. \quad (29)$$

Конкретное рассмотрение на примере "ложно-равновесных" систем, равновесие в которых подчиняется закону Ленгмюра [18]

$$\bar{c}_\infty = f(c) = pbc / (1 + bc),$$

приводит, в соответствии с (27), к следующей зависимости:

$$\varepsilon = bc / (1 + bc), \quad 1 - \varepsilon = 1 / (1 + bc), \quad (30)$$

$$v_0 / \bar{v} = p,$$

$$\bar{c}_\infty = (v_0 / \bar{v}) bc / (1 + bc), \quad \bar{D}_\infty = \bar{D}_0 / (1 + bc), \quad (31)$$

позволяющей по данным равновесного опыта провести оценку степени влияния стерического фактора по завершению сорбции ( $\varepsilon$ ), дать сравнение кинетических свойств ионообменного материала для начальной и конечной стадий процесса ( $\bar{D}_0 / \bar{D}_\infty$ ), определить максимально возможную концентрацию сорбируемого органического вещества в фазе ионита ( $\hat{c}_\infty = p$ ), относительные размеры ячеек матрицы ионита и сорбируемых частиц ( $v_0 / \bar{v}$ ). Для этого необходимо представить данные эксперимента по равновесию сорбции в функциональных координатах  $1/\bar{c}_\infty - 1/c$  (или  $c/\bar{c}_\infty - c$ ). В со-

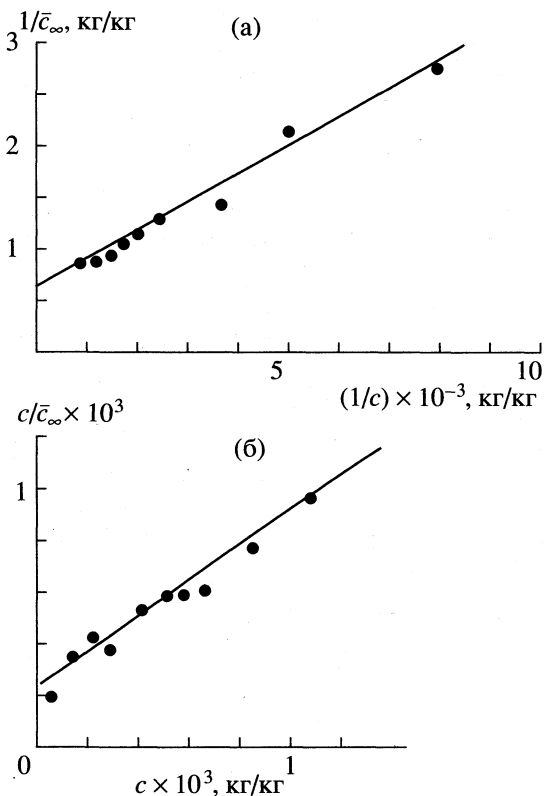


Рис. 1. Изотерма сорбции ПЩР анионом АВ-17-2П в ОН-форме, представленная в функциональных координатах: а –  $1/\bar{c}_\infty - 1/c$ , б –  $c/\bar{c}_\infty - c$ .

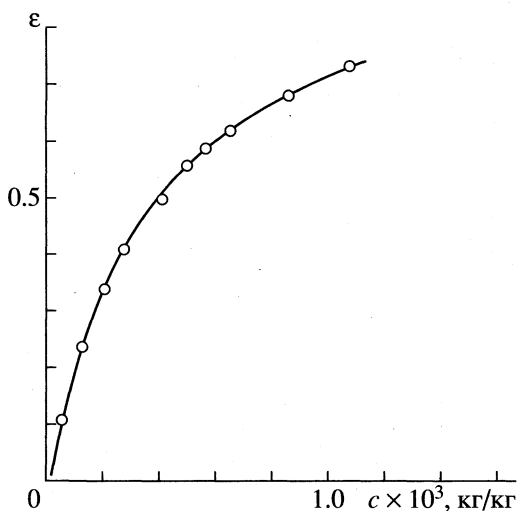


Рис. 2. Степень влияния стерического фактора от концентрации раствора ПЩР в состоянии равновесия сорбции анионом АВ-17-2П в ОН-исходной форме.

ответствии с (31), имеет место линейная зависимость

$$1/\bar{c}_\infty = \bar{v}/v_0 + (\bar{v}/v_0)(1/b)(1/c),$$

$$(c/\bar{c}_\infty = (\bar{v}/v_0)(1/b) + (\bar{v}/v_0)c),$$

что позволяет найти искомые параметры  $b$ ,  $p = v_0/\bar{v}$  графически и подставить графически определенные коэффициенты в выражения (30), (31), зависящие от концентрации раствора. На рис. 1 представлены данные равновесия сорбции анионом АВ-17-2П органических веществ, придающих окраску растворам сахарозы.

Эксперимент проводился с модельными растворами пигментов на примере продуктов щелочного распада редуцирующих сахаров (ПЩР). Одинаковые навески анионита АВ-17-2П в ОН-форме контактировали в течение 10 сут с растворами ПЩР, концентрацию которых варьировали от 0.5 до 3.0 кг/м<sup>3</sup>. По истечении этого времени, необходимого для достижения состояния равновесия [18], определяли равновесную концентрацию пигментов в растворе ( $c$ , кг/кг раствора) и рассчитывали количество ПЩР в кг, сорбированных 1 кг ионита ( $\bar{c}_\infty$ ). Как следует из рис. 1, полученные изотермы сорбции по форме соответствуют ленгмюровским, величина  $p = \hat{c}_\infty = v_0/\bar{v}$  составила 1.55 кг/кг. Степень влияния стерического фактора в близких к равновесию состояниях растет с увеличением концентрации и не превышает 0.73 (рис. 2).

Полученные характеристики могут служить основой для расчета динамики сорбции в реальных системах при наличии дополнительной информации о кинетических и динамических характеристиках процесса [10, 11].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яхонтова Л.Ф., Брунс Б.П. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 115. № 2. С. 358.
2. Чикин Г.А., Мелешко В.П. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1972. Вып. 4. С. 42.
3. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. С. 264.
4. Чикин Г.А., Кузьминых В.А., Рожкова М.В. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 7. С. 1729.
5. Кузьминых В.А., Чикин Г.А., Рожкова М.В. // Там же. 1990. Т. 64. № 2. С. 420.
6. Рожкова М.В., Кузьминых В.А., Чикин Г.А., Рогозина В.М. // Химия и технология воды. 1984. Т. 6. № 2. С. 107.
7. Чикин Г.А., Кузьминых В.А., Чупраков Ю.Д. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 2. С. 507.
8. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. С. 120.
9. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986. С. 146.
10. Иванов В.А., Николаев Н.П., Горшков В.И. // Теорет. основы хим. технологии. 1992. Т. 26. № 1. С. 43.

11. *Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н.* Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. С. 177.
12. *Кузьминых В.А., Мелешко В.П.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1981. Вып. 14. С. 3.
13. *Кузьминых В.А., Остроброд Г.К., Шамрицкая И.П.* // Там же. 1987. Вып. 19. С. 16.
14. *Кузьминых В.А.* Смешаннодиффузионная кинетика ионного обмена: Дис. ... канд. хим. наук (в форме научного доклада). Воронеж: ВГУ, 1990. 24 с.
15. *Елькин Г.Э., Бабенко Г.А., Селезнева А.А., Самсонов Г.В.* // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 2. С. 208.
16. *Герасимов Г.Я., Яхонтова Л.Ф., Брунс Б.П.* // Высокомолекуляр. соединения. 1960. Т. 2А. № 6. С. 864.
17. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 139.
18. *Рожкова М.В., Рогозина В.М.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1975. Т. 10. С. 55.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 543.544.25

**УЧЕТ ПЕРЕПАДА ДАВЛЕНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИЗОТЕРМЫ  
АДСОРБЦИИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

© 1999 г. В. П. Шкилев

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 02.06.98 г.

Показано, что при большом перепаде давления по длине хроматографической колонки и сильно нелинейной изотерме адсорбции обычно вводимых поправок на перепад давления недостаточно. В рамках идеальной модели получено решение обратной задачи для уравнения динамики сорбции в виде степенного ряда, позволяющее учитывать перепад давления более полно. Изотерма адсорбции при этом определена в более широком диапазоне концентраций, чем при использовании традиционного метода.

В случае идеальной равновесной хроматографии время удерживания для точки хроматографического пика с концентрацией  $c$  может быть представлено следующим образом [1]:

$$t = (L/u)[1 + Fk(c)], \quad (1)$$

где  $t$  – время удерживания;  $L$  – длина колонки;  $u$  – скорость газового потока;  $k(c)$  – производная изотермы адсорбции по концентрации;  $F = m/V$ ;  $m$  – масса адсорбента в колонке;  $V$  – объем колонки, доступный для газа. Эта формула служит основой для определения изотермы адсорбции из газохроматографических данных. Из нее по измеренным временам удерживания определяют производную изотермы адсорбции, а затем, путем интегрирования, и саму изотерму.

При учете перепада давления в колонке в уравнение (1) вводят две поправки. Одна поправка необходима в любом случае, независимо от того, является ли изотерма адсорбции при измеряемых концентрациях сорбата линейной или нелинейной функцией концентрации. Эта поправка учитывает непостоянство скорости по длине колонки, являющееся следствием непостоянства давления. Учет производится путем замены скорости  $u$  в формуле (1) на среднюю скорость  $\bar{u}$ , вычисляемую по формуле [2]

$$\bar{u} = L / \int_c^L \frac{dz}{u(z)} = \frac{3a^2 - 1}{2a^3 - 1} u_0,$$

где  $u_0$  – скорость газа на выходе из колонки;  $a = p_i/p_0$ ;  $p_i$  – давление газа на входе в колонку;  $p_0$  – давление газа на выходе из колонки;  $u(z)$  – профиль скорости по длине колонки, определяемый соотношением  $u(z) = p_0 u_0 / p(z)$ ;  $p(z)$  – профиль дав-

ления  $p(z) = p_0 \{ (p_i/p_0)^2 - \frac{z}{L} [(p_i/p_0)^2 - 1] \}^{0.5}$ ;  $z$  – координата, отсчитываемая от входа в колонку.

Вторая поправка необходима только в случае нелинейной изотермы. Она получена в работе [3] и вводится следующим образом. Вначале из соотношения (1) вычисляется значение  $k(c)$  по времени удерживания точки пика, соответствующей концентрации сорбата, равной  $c$ , а затем полученное значение производной приписывается не концентрации  $c$ , а концентрации  $\gamma c$ , где  $\gamma$  – коэффициент, равный  $(3/4)[(a^4 - 1)/(a^3 - 1)]$ .

В данной работе показывается, что и после введения второй поправки влияние перепада давления учитывается не в полной мере, а также предлагается более точный способ его учета. Обратная задача для уравнения динамики сорбции, являющегося при принятых допущениях уравнением в частных производных первого порядка, решается методом характеристик [4].

При указанных выше предположениях уравнение сорбции, описывающее движение пробы в хроматографической колонке, может быть представлено в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} [c + Fq(c)] + \frac{\partial}{\partial z} (uc) = 0, \quad (2)$$

где  $q(c)$  – изотерма адсорбции.

Соответствующие уравнения характеристик имеют следующий вид:

$$dz/dt = u/(1 + Fk), \quad (3a)$$

$$dc/dt = -c/(1 + Fk)(du/dz). \quad (3b)$$

Если уравнение (3б) разделить на уравнение (3а), то получится уравнение, интегрирующееся в явном виде

$$dc/dz = -(c/u)(du/dz).$$



Интегрирование этого уравнения показывает, что произведение концентрации сорбата на скорость остается постоянным в процессе движения точки вдоль характеристики. Это означает, что при переменной скорости газа концентрация сорбата вдоль характеристики не будет оставаться постоянной, она будет изменяться по тому же закону, что и давление газа в колонке. Если изотерма адсорбции нелинейна, то вместе с концентрацией будет изменяться и производная изотермы. Поэтому перепад давления будет влиять на скорость движения точки вдоль характеристики не только непосредственно через скорость  $u(z)$ , стоящую в числителе уравнения (3а), но и косвенно через производную изотермы, стоящую в знаменателе этой формулы. Именно с этим фактом связана необходимость введения второй поправки.

Если формально проинтегрировать уравнение (3а), то с помощью получающегося соотношения можно на примере конкретных изотерм проверить, насколько точна поправка, предложенная в [3].

Интегрирование уравнения (3а) при условии, что в начальный момент времени вся масса пробы сосредоточена в предельно малой окрестности точки  $z = 0$ , дает для времени удерживания концентрации  $c_0$  следующее соотношение:

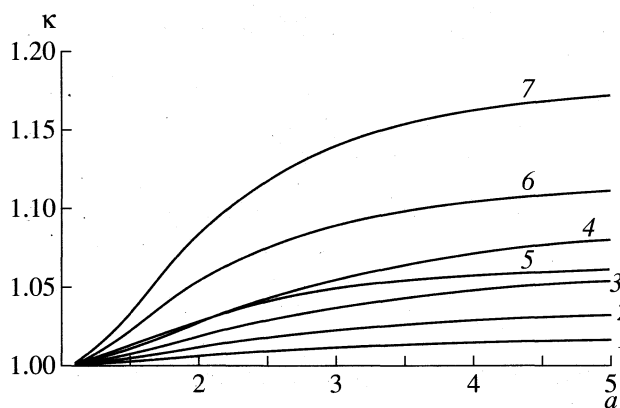
$$t = \int_c^L \frac{1 + Fk}{u(z)} dz. \quad (4)$$

Здесь текущая концентрация, от которой зависит производная изотермы, содержащаяся под знаком интеграла, выражается через концентрацию  $c_0$  на выходе из колонки при помощи соотношения  $cu = c_0 u_0$ .

Для того, чтобы по измеренному времени удерживания найти производную изотермы  $k$ , нужно было бы решить уравнение (4). Вместо этого ее определяют из уравнения (1). Для того, чтобы найти соотношение между приближенным значением производной, найденным из уравнения (1) (обозначим его через  $\bar{k}$ ), и точным значением, определяемым уравнением (4), приравняем правые части уравнений (1) и (4). После преобразований получается следующее уравнение:

$$\bar{k}(c_0) = \frac{3}{a^3 - 1} \frac{1}{c_0^3} \int_{c_0}^{ac_0} x^2 k(x) dx. \quad (5)$$

После определения из уравнения (1) величины  $\bar{k}$  необходимо еще решить это уравнение, чтобы получить точное значение  $k(c)$ . Уравнение (5) показывает, что величина  $\bar{k}$  в действительности не является производной изотермы в точке  $c_0$ , она является взвешенным средним значений произ-



Зависимости коэффициента  $k$ , характеризующего точность поправки на перепад давления, от параметра  $a$ , характеризующего величину перепада давления при различных значениях параметра  $n$ , характеризующего степень нелинейности изотермы: 1 — 0.7, 2 — 0.5, 3 — 0.3, 4 — 0.1, 5 — 3, 6 — 3.5, 7 — 4.

водной в интервале изменения концентраций от  $c_0$  до  $ac_0$ . Естественным было бы считать это среднее значение значением производной в некоторой средней точке этого интервала, а не в его крайней точке  $c_0$ . Если среднее значение концентрации находится с тем же весом, с каким находится среднее в формуле (5), то оказывается, что среднее значение  $\bar{c}$  связано с  $c_0$  соотношением  $\bar{c} = \gamma c_0$ , где коэффициент  $\gamma$  имеет то же самое значение, которое получено в [3].

Можно проверить, что для изотермы адсорбции, являющейся квадратичной функцией концентрации, такой способ введения поправки дает точное решение уравнения (5). Но для других видов изотермы решение получается приближенным. Например, если изотерма адсорбции является степенной функцией  $q = bc^n$ , то производная изотермы  $\hat{k}$ , которая получается из  $\bar{k}$  после введения второй поправки, связана с точным значением производной соотношением  $\hat{k} = \kappa k$ , где

$$\kappa = \frac{3(a^{n+2} - 1)}{(a^3 - 1)\gamma^{n-1}(n+2)}.$$

На рисунке показаны значения  $\kappa$  при некоторых значениях  $n$  в диапазоне изменения  $a$  от 1 до 5. Видно, что при больших перепадах давления и сильно нелинейной изотерме адсорбции погрешность определения производной изотермы после введения второй поправки все еще может оставаться большой. Для того, чтобы ее уменьшить, необходимо решить уравнение (5) с большей точностью.

Степенные функции являются собственными функциями интегрального оператора [5], стоящего в правой части уравнения (5), поэтому можно

искать решение этого уравнения в виде степенного ряда

$$k(c) = \sum_i b_i c^i. \quad (6)$$

Подстановка выражения (6) в уравнение (5) дает

$$\bar{k}(c) = \sum_i \bar{b}_i c^i,$$

где  $\bar{b}_i = \lambda_i b_i$ ,  $\lambda_i$  – собственные значения, равные  $3(a^{i+3} - 1)/(a^3 - 1)(i + 3)$ . Отсюда вытекает способ внесения поправки на перепад давления в значения  $\bar{k}$ , найденные по формуле (1). После определения функции  $\bar{k}(c)$  нужно аппроксимировать ее полиномом

$$\bar{k}(c) = \sum_{i=0}^m \bar{b}_i c^i, \quad (7)$$

а затем коэффициенты  $\bar{b}_i$  разделить на собственные значения  $\lambda_i$ . Полученные в результате числа  $b_i$  будут коэффициентами полинома, представляющего производную изотермы  $k(c)$ .

Поскольку собственными функциями интегрального оператора (5) являются степенные функции не только с целыми показателями степени, но и с дробными соответственно и в сумму (7) могут входить слагаемые с дробными показателями степени. Если, например, изотерма адсорбции хорошо описывается уравнением Фрейндлиха  $q = bc^n$ , то тогда в сумму (7) будет входить только один член  $nb c^{n-1}$  с неизвестным показателем  $n$ . В таком случае нужно методом наименьших квадратов найти  $b$  и  $n$ , а затем для учета перепада давления коэффициент  $b$  разделить на  $\lambda_{n-1}$ .

Известно, что интегральное уравнение первого рода является некорректно поставленной задачей, т.е. при его решении небольшим погрешностям во входных данных могут соответствовать большие погрешности в решении [6]. Склонность к сильному возрастанию при этом проявляют погрешности, имеющие характер высокочастотных пульсаций. С этой точки зрения при аппроксимации функции  $\bar{k}(c)$  суммой (7) нужно стремиться к

тому, чтобы число членов в этой сумме было как можно меньше, так, чтобы аппроксимирующая функция была как можно более гладкой.

Если функция  $\bar{k}(c)$  известна в диапазоне концентраций от 0 до  $c_{\max}$ , то функция  $\hat{k}(c)$ , полученная в результате введения поправки, предложенной в [3], будет определена в диапазоне  $(0, \gamma c_{\max})$ . Из уравнения (5) следует, что, функция  $k(c)$ , найденная в результате точного решения этого уравнения, определена в еще большем диапазоне концентраций, а именно от 0 до  $ac_{\max}$ . Это замечание важно иметь в виду при использовании итерационного метода определения изотермы адсорбции из газохроматографических данных, предложенного в [7]. Там в качестве одного из этапов решения используется определение изотермы по формуле (1). Тот факт, что эта формула дает недостаточно точные значения производной в интервале  $(0, c_{\max})$  не влияет на точность метода [7]. Но тот факт, что эта формула не дает вообще никаких значений в интервале  $(c_{\max}, ac_{\max})$ , может повлиять на его точность при больших перепадах давления и сильно нелинейной изотерме. Значения изотермы в этом диапазоне концентраций влияют на форму хроматографического пика и поэтому не могут задаваться произвольно при решении прямой задачи. Они должны определяться предложенным в данной работе способом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. С. 43.
2. Ногаре С.Д., Джувет Р.С. Газожидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966. 472 с.
3. Conder J.R., Purnell J.H. // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. P. 3100.
4. Эльсгольц Л.Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. М.: Наука, 1969. С. 241.
5. Колмогоров А.Н., Фомин С.В. Элементы теории функций и функционального анализа. М.: Наука, 1981. С. 234.
6. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978. С. 462.
7. Шкилев В.П., Богилло В.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1662.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ВЫЧИСЛЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ  
ПО ЭНЕРГИЯМ АКТИВАЦИИ ДЕСОРБЦИИ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ  
ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИИ**

© 1999 г. В. П. Шкилев

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 16.06.98 г.

Предложен метод расчета функции распределения адсорбционных центров неоднородной поверхности по энергиям активации десорбции на основе данных температурно-программированной десорбции. Показано, что данный метод позволяет при проведении расчетов учитывать влияние латеральных взаимодействий и миграции частиц на форму термодесорбционного спектра.

Целью данной работы является дальнейшее развитие подхода к интерпретации термодесорбционных данных, предложенного в [1, 2]. Суть подхода заключается в нахождении функции распределения адсорбционных центров неоднородной поверхности по энергиям активации десорбции путем минимизации среднеквадратичного отклонения расчетного термодесорбционного спектра от экспериментального. В [1, 2] описана методика проведения расчетов в том случае, когда дифференциальные уравнения, описывающие процесс десорбции, имеют аналитическое решение, а функционал, подлежащий минимизации, является квадратичным. Однако реально во многих случаях систему дифференциальных уравнений невозможно проинтегрировать в аналитическом виде, а минимизируемый функционал не будет квадратичным. Причиной этого могут быть латеральные взаимодействия между адсорбированными частицами, миграция адсорбированных частиц по поверхности, а также реадсорбция десорбированных частиц.

При ассоциативной десорбции с поверхности, не являющейся пятнистой, дифференциальные уравнения не могут быть проинтегрированы в аналитическом виде даже в отсутствие всех этих факторов. В подобных случаях каждый раз при вычислении значения функционала в одной точке необходимо численно решать жесткую систему дифференциальных уравнений. При большом числе неизвестных это может привести к тому, что, если минимизацию нелинейного функционала проводить стандартными методами, то процесс решения задачи растянется на длительное время даже при использовании быстродействующего компьютера.

В данной работе предлагается метод минимизации, учитывающий специфические особенности минимизируемого функционала и позволяющий за счет этого существенно сократить число

интегрирований жесткой системы дифференциальных уравнений.

Метод апробировался на примере модели десорбции недиссоциирующихся молекул, описанной в [3]. При этом реадсорбция десорбированных молекул не учитывалась, но учитывались (в приближении молекулярного поля [4]) латеральные взаимодействия между адсорбированными молекулами. После внесения соответствующих изменений кинетические уравнения, приведенные в [3], приобретают следующий вид:

$$d\theta_i/d\tau = -k_i\theta_i - z_i \sum_{j=1}^N d_{ij}[k_{ij}\theta_i(1-\theta_j) - k_{ji}\theta_j(1-\theta_i)] \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (1)$$

где  $\theta_i$  – степень заполнения центров  $i$ -го типа,  $k_i$  – константа скорости десорбции с центров  $i$ -го типа,  $k_{ij}$  – константа скорости миграции частиц из центров типа  $i$  в центры типа  $j$ ,  $\tau$  – время,  $z_i$  – число соседей у центра  $i$ -го типа,  $d_{ij}$  – параметры, характеризующие строение поверхности (в данной работе расчеты проводились в предположении, что поверхность является хаотической, т.е.  $d_{ij} = f_j$ ),  $f_i$  – доля центров  $i$ -го типа на неоднородной поверхности,  $N$  – число типов центров. Константа скорости десорбции имеет следующий вид:

$$k_i = k_0 \exp \left\{ - \left( E_i + z_i \sum_{j=1}^N d_{ij} \varepsilon_{ij} \theta_j \right) / RT \right\},$$

где  $k_0$  – предэкспонент (в общем случае он может зависеть от типа центров, но в данной работе, как и в [2], предполагается постоянным),  $\varepsilon_{ij}$  – параметры, характеризующие изменение высоты активационного барьера за счет межчастичных взаимодействий,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

ная; температура изменяется со временем по закону  $T = T_0 + b\tau$ .

Полная степень заполнения поверхности  $\theta$  следующим образом выражается через локальные степени заполнения  $\theta_i$  и функцию распределения  $f_i$ :

$$\theta = \sum_{i=1}^N f_i \theta_i. \quad (2)$$

В том случае, когда на поверхности устанавливается равновесное распределение частиц, достаточно вместо системы уравнений (1) проинтегрировать одно дифференциальное уравнение

$$d\theta/d\tau = -\sum_{i=1}^N f_i k_i \theta_i. \quad (3)$$

Локальные степени заполнения при этом будут выражаться через полную степень заполнения при помощи уравнений, описывающих равновесие. В случае, когда энергия активации адсорбции не зависит от типов узлов, уравнения, описывающие равновесие, могут быть записаны в таком виде

$$\theta_i = 1/(1 + k_i x).$$

Здесь  $x$  – неизвестный параметр, который определяется из уравнения (2) после подстановки в него выражений для  $\theta_i$ .

Система уравнений (1) описывает процессы десорбции и миграции частиц по поверхности. Порядок скоростей миграции определяется величиной коэффициентов  $k_{ij}$ . При отсутствии миграции эти коэффициенты равны нулю, а в присутствии – отличны от нуля. Степень влияния на скорость десорбции латеральных взаимодействий определяется величиной параметров  $\epsilon_{ij}$ . При больших значениях этих параметров и дискретном распределении адсорбционных центров по энергиям активации десорбции приближение молекулярного поля может приводить к качественно неверным результатам, но при слабых латеральных взаимодействиях и непрерывном распределении центров его использование вполне допустимо [4]. В данной работе предполагается, что условия применимости приближения молекулярного поля выполняются.

В ТПД-эксперименте определяется скорость десорбции вещества с поверхности  $c_s(\tau)$ , которая после соответствующей нормировки становится равной скорости изменения полной степени заполнения с обратным знаком. Целью расчетов является определение функции распределения  $f_i$  из условия, чтобы скорость изменения полной степени заполнения, полученная в результате интегрирования системы дифференциальных уравнений (1) (или уравнения (3)), как можно меньше отличалась от функции  $-c_s(\tau)$ . Мерой отклонения

служит сумма квадратов отклонений в моменты времени  $\tau_j$

$$\Phi(f) = \sum_{j=1}^M [c_s(\tau_j) + (d\theta/d\tau)(\tau_j)]^2. \quad (4)$$

В рассмотренном в [1, 2] случае скорость изменения полной степени заполнения является линейной функцией вектора  $f$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \sum_{i=1}^N f_i \frac{d\theta_i}{d\tau}, \quad (5)$$

поэтому функционал (4) оказывается квадратичным и задача может быть решена методами линейной алгебры. В общем случае скорость изменения полной степени заполнения также выражается по формуле (5), но при этом скорости изменения локальных степеней заполнения могут зависеть от вектора  $f$  и поэтому соотношение (5) не будет линейным. Однако, если эта зависимость слабая, то можно произвольно задать вектор  $f$ , найти производные  $d\theta_i/d\tau$  и проводить минимизацию функционала (4) так, как будто соотношение (5) является линейным. Полученный в результате вектор  $f$  будет близок к решению. Если затем полученный таким образом вектор  $f$  использовать для нахождения новых значений  $d\theta_i/d\tau$ , фигурирующих в соотношении (5), и повторить процесс минимизации, то можно надеяться, что в результате получится еще лучшее приближение к решению. На этом соображении основан предлагаемый в данной работе итерационный метод минимизации функционала (4).

Алгоритм решения задачи минимизации предлагаемым методом включает следующие шаги.

1) Задается начальное приближение  $f^0$  (например, равномерное  $f_i^0 = 1/N$ ).

2) Численно решается система уравнений (1) (или уравнение (3)). В процессе решения определяются и запоминаются значения производных  $d\theta/d\tau$  и  $d\theta_i/d\tau$  в моменты времени  $\tau_j$ .

3) Вычисляется значение функционала (4) в точке  $f^0$ . Если среднеквадратичное отклонение расчетного спектра от экспериментального оказывается меньше заданной меры погрешности, то расчет прекращается.

4) Если условие прекращения вычислений не выполняется, то формируется матрица  $A_{ij} = -d\theta_i(\tau_j)/d\tau$  и находится минимум квадратичного функционала

$$\Omega(f) = \sum_{j=1}^M [c_s(\tau_j) + A_{ij} f_i]^2, \quad (6)$$

в результате чего получается новое приближение к распределению  $f^1$ .

5) Номер итерации увеличивается на единицу и осуществляется переход к пункту 2.

На практике такой итерационный процесс иногда оказывается расходящимся. Для того, чтобы сделать его сходящимся, нужно применять релаксацию следующим образом. Если на  $n - 1$ -й итерации распределение было равно  $f^{n-1}$ , а по  $n$ -й итерации распределение получилось равным  $\bar{f}$ , то вместо  $\bar{f}$  на  $n$ -й итерации распределение принимается равным  $r\bar{f} + (1 - r)f^{n-1}$ , где  $r$  – коэффициент релаксации ( $0 < r < 1$ ).

В [1, 2] обращается внимание на то, что при минимизации квадратичного функционала результирующее распределение существенно зависит от количества переменных, по которым производится минимизация. Этот факт является следствием того, что решаемая задача является некорректно поставленной [5]. Для того, чтобы из множества возможных решений некорректно поставленной задачи обоснованно выбрать какое-либо одно решение, необходимо использовать методы регуляризации. В данной работе использовался метод, описанный в [6]. Суть метода заключается в том, что вместо функционала (6) минимизируется функционал

$$\Omega(f) = \sum_{j=1}^M [c_s(t_j) + A_{ij}f_i]^2 + \alpha \sum_{i=1}^N f_i^2, \quad (7)$$

где  $\alpha$  – параметр регуляризации.

Параметр регуляризации заранее неизвестен. Для его определения в данной работе использовался двухшаговый метод. На первом шаге находилась минимум функционала (7) при  $\alpha = 0$ , определялся расчетный ТПД-спектр  $c^0(\tau)$  и среднеквадратичное отклонение  $r^0$  спектра  $c^0(\tau)$  от экспериментального спектра. На втором шаге параметр  $\alpha$  определялся таким образом, чтобы удовлетворялось равенство

$$\left\{ \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M (c^0(\tau_j) - c^\alpha(\tau_j))^2 \right\}^{0.5} = \beta r^0.$$

Здесь  $c^\alpha$  – ТПД-спектр, соответствующий минимуму функционала (7) при значении параметра регуляризации, равном  $\alpha$ .

Параметр  $\beta$  подбирался таким образом, чтобы, с одной стороны, распределение, доставляющее минимум функционалу (7) не было “разболтанным”, т.е. не имело множества максимумов и минимумов, а с другой стороны, чтобы среднеквадратичное отклонение расчетного спектра от экспериментального не было большим. Как правило, значения  $\beta$  заключены в пределах от 0.1 до 10.

Если в серии расчетов сохраняется одна и та же точность исходных данных и одни и те же значения  $M$  и  $N$ , то на протяжении всех расчетов из этой серии параметр  $\beta$  можно не изменять. Если же в такой ситуации принять постоянным параметр  $\alpha$ ,

то результаты оказываются неудовлетворительными: в некоторых случаях решение сильно “разболтано”, в других – сильно сглажено. В этом состоит преимущество параметра  $\beta$  перед параметром  $\alpha$ .

Минимизация проводилась с учетом ограниченной  $f_i > 0$  методом проекций сопряженных градиентов, описанным в [6].

Распределение молекул по узлам разных типов в начальный момент времени во всех расчетах предполагалось равновесным: задавалась полная степень заполнения поверхности  $\theta(0) = \theta_0$ , а затем локальные степени заполнения в начальный момент времени  $\theta_i(0)$  выражались через параметр  $X$ , найденный из уравнения

$$\theta_0 = \sum_{i=1}^N \frac{f_i}{1 + k_i X}.$$

Предполагалось, что число соседей у центров всех типов одно и то же и равно 4:  $z_i = 4$ . Параметры, характеризующие изменение высоты активационного барьера за счет межчастичных взаимодействий, предполагались не зависящими от типов центров, на которых находятся взаимодействующие молекулы:  $\epsilon_{ij} = \epsilon$ . Константа скорости миграции из центра типа  $i$  в любой другой центр считалась пропорциональной константе скорости десорбции с центров типа  $i$  с константой пропорциональности  $\gamma$ , не зависящей от типа центров:  $k_{ij} = \gamma k$ .

В случае, когда латеральные взаимодействия и миграция частиц отсутствуют, а начальная степень заполнения равна единице, то итерации не нужны, поскольку минимизируемый функционал будет квадратичным. Если же начальная степень заполнения меньше единицы, то хотя в этом случае правые части уравнений (1) и не зависят от вектора  $f$ , функционал все же не будет квадратичным из-за того, что начальные степени заполнения  $\theta_i(0)$  будут зависеть от вектора  $f$ . Но и в этом случае можно избежать итераций, если в качестве неизвестных при минимизации функционала использовать не параметры  $f_i$ , а произведения  $f_i\theta_i(0)$ . После того, как эти произведения будут найдены, можно найти и  $f_i$ , используя уравнения, описывающие равновесие. Это можно сделать, если известно общее количество адсорбционных центров на поверхности. Если же оно неизвестно, то степени заполнения не могут быть определены и уравнениями, описывающими равновесие, воспользоваться нельзя. В таком случае можно найти только произведения  $f_i\theta_i(0)$ , т.е. распределение по энергиям активации десорбции заполненных центров без учета центров, оставшихся незанятыми.

В общем случае для нахождения минимума функционала (4) необходимы итерации. Для исследования скорости их сходимости была проведена серия расчетов.

В ходе итераций среднеквадратичное отклонение расчетного спектра от экспериментального сначала монотонно убывает, а затем начинает колебаться без заметной тенденции к уменьшению. С учетом этого наблюдения в качестве критерия выхода из итераций было принято условие  $\sigma_n > \sigma_{n-1}$ : если среднеквадратичное отклонение, полученное на  $n$ -й итерации было больше, чем то, которое было получено на  $n - 1$ -й итерации, то вычисления прекращались.

В результате проведенных расчетов установлено, что в том случае, когда латеральные взаимодействия присутствуют, миграция частиц отсутствует, а начальная степень заполнения близка к единице, то итерации сходятся очень быстро: для достижения сходимости достаточно около пяти итераций. Коэффициент релаксации может задаваться равным примерно 0.8. Если присутствует миграция частиц, то сходимость итераций ухудшается. Чем выше скорость миграции, тем меньше значение коэффициента релаксации нужно брать и тем больше итераций необходимо для достижения сходимости. В предельном случае, когда скорость миграции велика настолько, что в любой момент времени распределение частиц по поверхности является равновесным, приемлемым значением коэффициента релаксации является 0.2, а количество итераций, необходимое для сходимости, оказывается равным примерно 20.

Если не стремиться к минимизации количества итераций, то можно всегда задавать коэффициент релаксации равным 0.2, и расходимость практически никогда не будет возникать. Если расходимость все же появляется, то требуется дальнейшее уменьшение коэффициента релаксации, которое приведет к увеличению количества итераций. Судить о том, какое количество итераций может быть выполнено за приемлемое время, можно, например, по тому, что расчет одной итерации на компьютере с быстродействием 200 МГц при  $M = 50$  и  $N = 35$ , занимает примерно 2 с. При этом примерно половина времени тратится на интегрирование системы дифференциальных уравнений (1), а другая половина – на минимизацию квадратичного функционала (6). Общий расчет одного варианта при двадцати итерациях занимает 40 с. Для сравнения, если бы функционал (4) минимизировался каким-нибудь квазиньютоновским методом, то при тридцати пяти переменных только для расчета матрицы частных производных в одной точке потребовалось бы  $35^2 = 1225$  раз проинтегрировать систему уравнений, что заняло бы 20 мин машинного времени.

Были также проведены расчеты с целью апробации метода на реальных экспериментальных данных. В качестве исходных данных были взяты данные по термодесорбции аммиака с образца цеолита типа ZSM-5, приведенные в [7].

Поскольку при десорбции с цеолита молекулы вначале попадают в поры, а потом уже диффун-

дируют в газовую фазу, к системе уравнений (1) следует добавить соответствующие уравнения. Простейшим уравнением, приближенно описывающим этот процесс, является уравнение

$$\frac{dm}{d\tau} = -\sum f_i \frac{d\theta_i}{d\tau} - Dm. \quad (8)$$

Здесь  $m$  – переменная, пропорциональная количеству десорбированного вещества, заключенного в порах, а  $D$  – коэффициент, характеризующий скорость массопереноса. Первый член в правой части уравнения (8) определяет скорость поступления вещества в поры за счет десорбции, а второй – скорость убыли вещества из пор за счет диффузионного переноса в газовую фазу.

В эксперименте измеряется скорость поступления вещества в газовую фазу. В данном случае эта скорость равна  $Dm$ , следовательно переменная  $m$  может быть выражена через  $c_3$

$$m = (1/D)c_3(\tau).$$

Зная  $m$ , из (8) можно найти скорость десорбции:

$$-\sum f_i \frac{d\theta_i}{d\tau} = c_3 + \frac{1}{D} \frac{dc_3}{d\tau}.$$

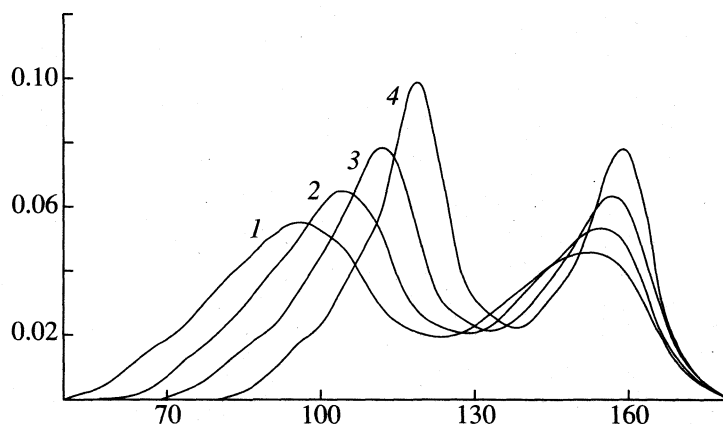
Отсюда следует, что в данном приближении учет диффузии сводится к замене в выражении для минимизируемого функционала функции  $c_3$  на линейную комбинацию  $c_3 + (1/D)(dc_3/d\tau)$ .

Поскольку у нас нет информации о величине коэффициента  $D$ , а в [7] сообщается, что диффузионные затруднения в исследованном там случае слабо сказываются на форме расчетного распределения, в данной работе приводятся только результаты расчетов, проведенных без учета члена  $(1/D)(dc_3/d\tau)$ .

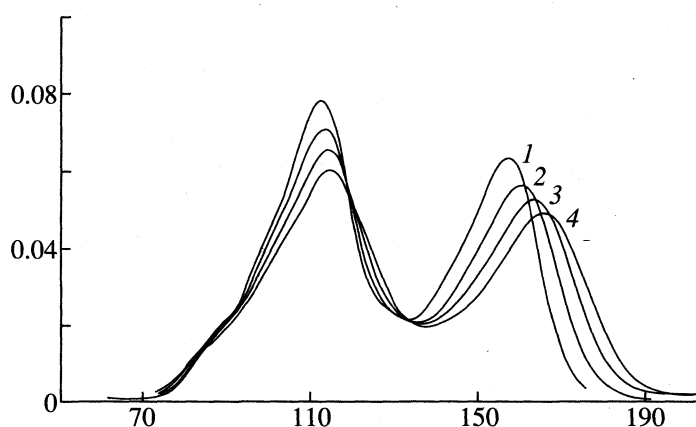
Для расчетов по методу, использованному в [7], не требуется знание общего числа адсорбционных центров на поверхности, поскольку определяется распределение только заполненных центров. Существование незаполненных центров при этом не принимается во внимание. Для расчетов по модели, принятой в данной работе, необходимо знать не только количество заполненных центров, но и количество незаполненных центров. Поскольку в [7] не приводятся данные об общем числе центров, в настоящей работе на основании результатов [8] принимается, что общим числом адсорбционных центров при адсорбции аммиака на использованном в [7] образце цеолита можно считать число сильных кислотных центров, равное 297 мкмоль/г. Тогда начальное заполнение в 290 мкмоль/г, приведенное в [7], соответствует степени заполнения 0.976.

Предэкспонент был равен  $5 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ , скорость нагрева – 0.2 К/с.

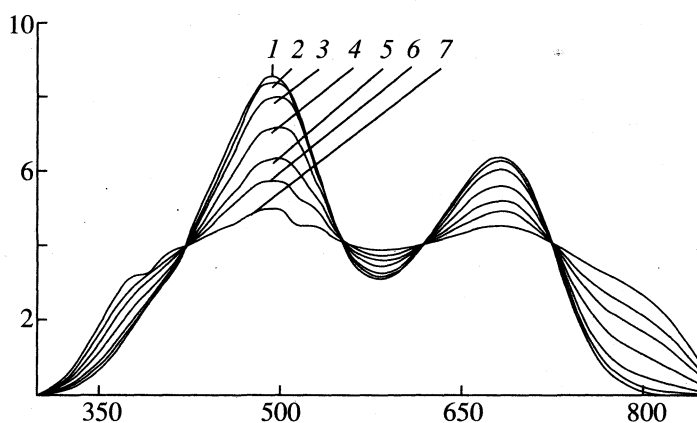
На рис. 1 показано, как изменяется расчетное распределение в зависимости от величины латеральных взаимодействий между адсорбированны-



**Рис. 1.** Распределения адсорбционных центров по энергиям активации десорбции. Расчеты проведены при  $M = 50$ ,  $N = 35$ ,  $\beta = 5$ ,  $r = 0.8$ . По оси абсцисс – энергия активации десорбции в кДж/моль, по оси ординат – плотность распределения.



**Рис. 2.** Распределения адсорбционных центров по энергиям активации десорбции. Расчеты проведены при  $M = 50$ ,  $N = 35$ ,  $\beta = 5$ ,  $r = 0.2$ . По оси абсцисс – энергия активации десорбции в кДж/моль, по оси ординат – плотность распределения.



**Рис. 3.** ТПД-спектры ( $K_0 = 5 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ ,  $b = 0.2 \text{ К/с}$ ,  $\epsilon = 0$ ,  $\gamma = 2$ ): 1 – исходный экспериментальный спектр, 2 – 14-я итерация, 3 – 9-я итерация, 4 – 5-я итерация, 5 – 3-я итерация, 6 – 2-я итерация, 7 – 1-я итерация. По оси абсцисс – температура в К, по оси ординат – скорость десорбции,  $10^4 \text{ с}^{-1}$ .

ми молекулами аммиака. Первое распределение получено в предположении, что  $\epsilon = 5 \text{ кДж/моль}$ , второе – при  $\epsilon = 2.5 \text{ кДж/моль}$ , третье – при  $\epsilon = 0$ , четвертое – при  $\epsilon = -2.5 \text{ кДж/моль}$ .

Распределения нормированы таким образом, что сумма их значений в точках  $E_i = 50 + iH$  при  $i = 0, 1, 2, \dots$  и  $H = 3.824 \text{ кДж/моль}$  равна единице. Если считать, что центры распределены

непрерывно, то все значения нужно разделить на  $H$ .

Рисунок 2 иллюстрирует влияние миграции молекул на вид расчетного распределения. Первое распределение получено в предположении, что миграция отсутствует, т.е. при  $\gamma = 0$ , второе – при  $\gamma = 0.375$ , третье – при  $\gamma = 1$ , четвертое – при  $\gamma = 2$ .

На рис. 3 показано, как в ходе итераций расчетные ТПД-спектры приближаются к исходному экспериментальному спектру. Спектр, полученный на 16-й итерации, практически совпал с исходным спектром. Распределение центров по энергиям, соответствующее этому спектру, изображено на рис. 2 под номером 4.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ющенко В.В., Ванегас К.Х., Романовский Б.В. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 1034.
2. Ющенко В.В., Ванегас К.Х., Романовский Б.В. // Там же. 1993. Т. 67. № 5. С. 1034.
3. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Поверхность. 1991. № 3. С. 112.
4. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. С. 41.
5. Калиткин Н.Н. // Численные методы. М.: Наука, 1978. С. 462.
6. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. // Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. 232 с.
7. Ющенко В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 628.
8. Ющенко В.В., Романовский Б.В. // Там же. 1997. Т. 71. № 11. С. 2048.



**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБМЕНА ИОНОВ  $H^+$ – $Na^+$   
НА КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТАХ**

© 1999 г. А. В. Мамченко, Е. А. Валуйская

Национальная академия наук Украины, Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского, Киев

Поступила в редакцию 09.06.98 г.

Для количественного описания отклонений свойств двухкомпонентных сорбционных растворов от идеальных развита теория обменных равновесий, основанная на учете влияния локального состава сорбционного раствора на состояние обменных центров ионита. Для обмена однозарядных ионов получены общие уравнения теории, учитывающие влияние ближайшего и отдаленного окружения центра. Рассмотрены наиболее вероятные частные случаи, описываемые соотношениями, имеющими аналитические решения. С позиций теории обменных равновесий проанализированы кривые потенциометрического титрования карбоксильных катионитов раствором гидроксида натрия. Обоснована оптимальная модель, позволяющая аппроксимировать экспериментальные данные с высокой точностью.

Известно [1, 2], что растворы резинатов в гелевой фазе ионитов практически никогда не являются идеальными. Так, кажущиеся константы равновесия реакций ионного обмена, например, однозарядных ионов, рассчитываемые по уравнению Никольского с учетом активностей двух компонентов только во внешнем растворе ( $a_1$  и  $a_2$ )

$$\tilde{K} = (\alpha a_1) / [(1 - \alpha) a_2], \quad (1)$$

всегда зависят от доли фиксированных ионов  $\alpha$ , связанных с противоionsами второго компонента внешнего раствора. Классическим примером чрезвычайно сильной зависимости параметра  $\tilde{K}$  от  $\alpha$  является обмен ионов гидроксония на ионы щелочных металлов на карбоксильных катионитах [3–7]. В этих случаях значение  $\tilde{K}$  в зависимости от величины  $\alpha$  изменяется на несколько порядков.

Очевидно, что отклонения свойств раствора в сорбционной фазе от идеальных связаны с различиями во взаимодействиях ионов разных компонентов, причем определяющее влияние оказывает ближайшее окружение каждого обменного центра. Учет изменения состава окружения сорбционного центра в зависимости от экспериментально определяемого состава сорбционной фазы в целом положен в основу рассматриваемой теории.

Предположим, что ионит имеет  $N_0$  сорбционных (обменных) центров, на каждом из которых может располагаться (сорбироваться) лишь один ион каждого компонента. При обмене однозарядных противоionsов на фиксированных ионах, имеющих единичный заряд противоположного знака, или, в более общем случае, если заряды про-

тивоионов и фиксированных ионов совпадают по абсолютной величине, такое предположение выполняется автоматически.

Все обменные центры ионита принимаются идентичными, и каждый из них имеет  $i$  ближайших соседей, влияющих на состояние рассматриваемого центра. Это предположение требует, чтобы ионит был химически однородным, и все фиксированные ионы характеризовались одними и теми же энергетическими параметрами при взаимодействии с компонентами системы. Оно, очевидно, справедливо для большинства промышленных смол, содержащих идентичные фиксированные ионы, а также цеолитов с однотипными ячейками.

Состояние любого обменного центра определяется составом его окружения. При обмене двух компонентов каждый из соседних центров может быть занят ионом первого или второго компонента. При наличии  $i$  соседних обменных центров существует  $i + 1$  составов ближайшего окружения каждого обменного центра, характеризующихся параметром  $j$ . Величина  $j$  показывает, какое количество ( $j$ ) соседних обменных центров из их общего числа  $i$  занято, например, вторым компонентом. Первым компонентом заняты остальные ( $i - j$ ) соседних центров.

Положим, что при рассматриваемом составе равновесной внешней фазы (раствора)  $N(j)$  обменных центров сорбента находятся в окружении  $j$  ближайших соседних центров, занятых вторым компонентом. Поскольку все обменные центры идентичны, вероятность того, что любой из них занят вторым компонентом равна

$$\alpha = N_2 / N_0, \quad (2)$$

а первым –  $(1 - \alpha)$ . Таким образом, предполагается, что события заполнения каждого из соседних центров одним из компонентов независимы. Допустим также, что состояние рассматриваемого центра зависит только от брутто-состава локального окружения (определяется только параметрами  $i$  и  $j$ ) и не зависит от способа его реализации (расстановки  $j$  ионов второго компонента на  $i$  соседних центрах).

Описанный характер заполнения ближайших соседей двумя компонентами соответствует биномиальному распределению [8], и, в соответствии с теорией вероятностей, значение вероятности заполнения  $j$  из  $i$  соседних центров вторым компонентом  $P(j)$  определяется уравнением

$$P(j) = \{i! / [(i-j)!j!]\} \alpha^j (1-\alpha)^{i-j}. \quad (3)$$

При сорбции многокомпонентного раствора и выполнении рассмотренных предположений распределение вероятностей нужно вычислять по полиномиальному закону [8].

Для установления связи между средней степенью заполнения обменных центров сорбента вторым компонентом и такими же параметрами, характерными для каждого состава ближайшего окружения, и в соответствии с предыдущими постулатами будем считать, что состояние рассматриваемого центра не зависит от способа размещения ионов второго компонента по соседним центрам и однозначно определяется только параметром  $j$ , т.е. количеством ближайших центров, занятых вторым компонентом.

Поскольку все обменные центры идентичны, вероятность нахождения каждого из них в окружении  $j$  центров, занятых вторым компонентом, задается соотношением (3). В целом при каждом значении  $\alpha$  система включает  $N_0 P(j)$  таких центров. Обозначим степень заполнения центров, окруженных  $j$  молекулами того же компонента, вторым компонентом через  $\alpha(j)$ . Тогда количество центров, окружение которых характеризуется параметром  $j$  и заполненных вторым компонентом  $N_2(j)$ , равно

$$N_2(j) = \alpha(j) P(j) N_0. \quad (4)$$

Из материального баланса для сорбционной фазы следует, что число центров сорбента, занятых вторым компонентом, равно

$$N_2 = \sum_{j=0}^{j=i} N_2(j) = N_0 \sum_{j=0}^{j=i} \alpha(j) P(j), \quad (5)$$

откуда, с учетом (2), получаем

$$\alpha = \sum_{j=0}^{j=i} \alpha(j) P(j). \quad (6)$$

Аналогично можно учесть влияние на состояние каждого обменного центра дальнего окруже-

ния. Полагая, что каждый обменный центр, кроме  $i$  ближайших соседей имеет  $m$  дальних соседей, идентично влияющих на его состояние, применяя такие же рассуждения, получаем

$$\alpha = \sum_{j=0}^{j=i} P(j) \left[ \sum_{l=0}^{l=m} \alpha(j, l) F(l) \right], \quad (7)$$

где  $F(l)$  – вероятность заполнения  $l$  из  $m$  отдаленных центров вторым компонентом, вычисляемая по биномиальному закону (аналог уравнения (3) для  $l$  и  $m$ ),  $\alpha(j, l)$  – средняя степень заполнения вторым компонентом центров, окруженных  $j$  ближайшими и  $l$  отдаленными центрами, заполненными тем же компонентом.

Как следует из уравнения (7), влияние отдаленного окружения сводится к расщеплению каждого из  $i+1$  состояний центра на  $l+1$  энергетических подуровней.

Так как различие во взаимодействиях компонентов сорбционной фазы учтено, значения  $\alpha(j)$  в уравнении (6) или  $\alpha(j, l)$  в соотношении (7) могут быть определены на основе закона действия масс, записанного для идеальных при каждом  $j$  или  $j$  и  $l$  состояний сорбционной фазы (аналог уравнения (1) с постоянным, независящим от  $\alpha$ , значением  $K(j)$  или  $K(j, l)$ ):

$$\alpha = \sum_{j=0}^{j=i} P(j) K(j) / [K(j) + (a_1/a_2)], \quad (8)$$

$$\alpha = \sum_{j=0}^{j=i} P(j) \times \left\{ \sum_{l=0}^{l=m} F(l) K(j, l) / [K(j, l) + (a_1/a_2)] \right\}. \quad (9)$$

Действительно, пусть химические потенциалы двух компонентов, сорбированных на центрах, окруженных  $j$  центрами, занятыми вторым компонентом, соответственно равны  $\mu_1(j)$  и  $\mu_2(j)$ . Тогда условия межфазного равновесия, в соответствии с представлениями о влиянии ближайшего окружения (рассматривается случай уравнения (6)), следует записать в виде

$$dG = 0 = \mu_1 dN_{1s} + \mu_2 dN_{2s} + \sum_{j=0}^{j=i} \{ \mu_1(j) d[N_0 P(j) - N_2(j)] + \mu_2(j) dN_2(j) \}, \quad (10)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – химические потенциалы компонентов 1 и 2 во внешнем растворе,  $N_{1s}$  и  $N_{2s}$  – количество молей компонентов 1 и 2 во внешнем растворе.

Поскольку параметр  $P(j)$ , согласно уравнению (3), зависит только от  $\alpha$ , то в условиях равнове-

сия, характеризующихся фиксированным значением этой переменной

$$d[N_0P(j) - N_2(j)] = -dN_2(j).$$

Кроме того, из стехиометрии обмена (один ион любого компонента может занимать один центр) и материального баланса в замкнутой системе следует

$$dN_{1s} = -dN_{2s} = \sum_{j=0}^{j=i} dN_2(j). \quad (11)$$

С учетом этих замечаний, из уравнения (10) получаем

$$dG = 0 = \sum_{j=0}^{j=i} [\mu_1 - \mu_2 + \mu_2(j) - \mu_1(j)] dN_2(j). \quad (12)$$

Так как параметры  $\mu_1(j)$  и  $\mu_2(j)$  характеризуют состояния энергетически равноценных комплексов сорбционных центров с первым или вторым компонентами в фиксированном окружении, то изменение их величин, в зависимости от  $\alpha(j)$ , определяет только энтропийная составляющая идеального раствора. Это обстоятельство позволяет записать уравнения для химических потенциалов в виде

$$\mu_1(j) = \mu_{01}(j) + RT \ln[1 - \alpha(j)], \quad (13)$$

$$\mu_2(j) = \mu_{02}(j) + RT \ln \alpha(j). \quad (14)$$

Уравнение (12) выполняется при условии

$$\mu_1 - \mu_2 + \mu_2(j) - \mu_1(j) = 0, \quad (15)$$

откуда после стандартных преобразований получаем

$$\begin{aligned} & [\mu_{01}(j) - \mu_{02}(j) + \mu_{02} - \mu_{01}] / RT = \\ & = \ln K(j) = \ln \{ \alpha(j) a_1 / \{ [1 - \alpha(j)] a_2 \} \} \end{aligned} \quad (16)$$

или

$$\alpha(j) = K(j) / [K(j) + (a_1/a_2)]. \quad (17)$$

После подстановки значения  $\alpha(j)$  в соотношение (6) получаем уравнение (8). Аналогично выводится уравнение (9). Уравнения (8), (9), на первый взгляд, сложны для применения. Однако для многих систем физически обоснованными являются небольшие значения параметра  $i$ , для которых существуют аналитические решения.

Так, случай  $i = 2$  характерен для обмена ионов на несшитых линейных полиэлектролитах, где каждый фиксированный ион имеет два ближайших соседних обменных центра. При обмене ионов на несшитых полимерах [9] так же, как и при обмене на ионитах с трехмерным строением матрицы [3–7], наблюдаются сильные отклонения поведения сорбированного раствора от идеального.

Для  $i = 2$  соотношение (8) сводится к квадратному относительно  $\alpha$  уравнению

$$\begin{aligned} & \alpha^2 [G(0) + G(2) - 2G(1)] - \\ & - \alpha \{ 2[G(0) - G(1)] + 1 \} + G(0) = 0, \end{aligned} \quad (18)$$

где  $G(j) = K(j) / [K(j) + y]$ . Поскольку значение  $\alpha$  лежит в интервале  $0 \leq \alpha \leq 1$ , при решении уравнения (19) принимается знак “минус” у квадратного корня.

Очевидно, что обмену ионов на сшитых ионообменниках соответствуют значения  $i \geq 2$ . При значениях  $i = 3$  и  $i = 4$  имеются аналитические решения уравнения (8). Так, при  $i = 3$  это уравнение сводится к кубическому относительно  $\alpha$

$$\begin{aligned} & \alpha^3 \{ G(3) + 3[G(1) - G(2)] - G(0) \} + \\ & + \alpha^2 \{ 3[G(0) + G(2) - 2G(1)] + \\ & + \alpha \{ 3[G(1) - G(0)] - 1 \} + G(0) = 0. \end{aligned} \quad (19)$$

Дискриминант уравнения (19), как правило, положителен, и оно имеет единственное действительное решение, которое целесообразно находить по формуле Кардано.

Случай  $i = 3$  характеризуется четырьмя подгруппными параметрами  $K(j)$ . Большинство опубликованных данных по сорбционным равновесиям уже в этом случае не позволяют определить подгруппные параметры с достаточной для корректной оценки точностью. Однако даже при произвольном значении  $i$  уравнение (8) может свестись к зависимостям, включающим 2–3 параметра  $K(j)$ . Такое упрощение достигается, если имеются основания для предположения о равенстве некоторых постоянных  $K(j)$  для разных  $j$ . В этих случаях получаем квадратные или кубические уравнения относительно  $y = a_1/a_2$ .

Проанализируем с точки зрения теории обменных равновесий изотермы ионного обмена на карбоксильных катионитах с различными кислотно-основными характеристиками и плотностью ионогенных групп в трехмерной матрице [5, 7, 10–12]. В катионитах, синтезированных на основе карбоксиметилдекстрана (торговая марка Sephadex), молярность фиксированных ионов сравнительно невелика и составляет, в зависимости от величины  $\alpha$  и ионной силы внешнего раствора, по данным [10] 0.9–3.4 моль/кг, а значения кажущихся констант обмена ионов гидроксония на ионы натрия больше, чем для других типов карбоксильных ионитов. Молярность фиксированных ионов в гелевой фазе акриловых и метакриловых катионитов выше и изменяется, в зависимости от содержания сшивающего агента – дивинилбензола (DVB). Например, для метакрилового катионита, содержащего 5% DVB, она составляет 3.8–9.1 моль/кг [10]. Константы диссоциации Н-форм линейных полимеров акриловой и метакриловой кислот отличаются примерно на порядок [9].

Таблица 1. Характеристики анализируемых систем

<i>N</i>	Ионит	Солевой фон	<i>n</i>	Источник
1	Sephadex CM-25	0.001–0.01 M NaClO <sub>4</sub>	23	[11]
2	Sephadex C-25	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	9	[5]
3	Sephadex C-25	0.1 M NaClO <sub>4</sub>	9	[5]
4	Sephadex C-50	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	18	[5]
5	Sephadex C-50	0.1 M NaClO <sub>4</sub>	24	[5]
6	Lewatit CNP 80	0.01 M NaCl	19	собственные измерения
7	Lewatit CNP 80	2 M NaCl	17	собственные измерения
8	Amberlite IRC 50 1% DVB	NaPSS (70 000)*	14	[10]
9	Amberlite IRC 50 1% DVB	NaPSS (500 000)*	7	[10]
10	Amberlite IRC 50 1% DVB	0.1 и 0.3 M NaCl	8	[10]
11	Amberlite IRC 50 5% DVB	0.02 M NaCl	8	[7]
12	Amberlite IRC 50 5% DVB	0.1 M NaCl	8	[7]
13	Amberlite IRC 50 5% DVB	0.1 и 0.3 M NaCl	8	[10]
14	Amberlite IRC 50 5% DVB	0.4 M NaCl	8	[7]
15	Amberlite IRC 50 5% DVB	1 M NaCl	8	[7]
16	КБ-4п-2	0.06–0.095 M NaCl	8	[12]

\* NaPSS – полистиролсульфонат натрия, в скобках указана средняя молекулярная масса.

В табл. 1 представлены характеристики анализируемых систем. Данные во всех последующих таблицах соответствуют номерам систем, обозначенным в табл. 1 (*n* – число экспериментальных точек). Анализируя экспериментальные данные с позиций теории обменных равновесий, исходили из следующих представлений. Карбоксильные иониты являются линейными полимерами с закрепленными на цепи фиксированными ионами.

Трехмерная гелевая матрица формируется путем сополимеризации со сравнительно небольшим количеством сшивающего агента (обычно DVB). Поскольку содержание DVB в рассматриваемых системах невелико, то вызываемая его внедрением в цепочку нерегулярность в расположении фиксированных ионов незначительна. Можно считать, что каждый фиксированный ион карбоксильного ионита имеет два ближайших соседних иона в полимерной цепочке и испытывает влияние ионов других цепочек, которое на первом этапе анализа не учитывается.

Таким образом, значение параметра *i* в первом приближении равно или ненамного превышает два, а *m* равно нулю. При *i* = 2 теория обменных равновесий приводит к квадратному уравнению (18) с зависимой переменной  $\alpha$ . Сложности определения параметров  $K(j)$  при *i* = 2 по экспериментальным данным с применением метода наименьших квадратов связаны с широким диапазоном значений зависимой переменной  $\alpha$ , которая в некоторых случаях изменяется почти на два порядка. Поскольку в методе наименьших квадратов минимизируется сумма квадратов разности экспериментальных и вычисленных значений, то в области малых  $\alpha$  возможны наибольшие относительные ошибки аппроксимации, приводящие к большим ошибкам определения параметров  $K(j)$ . Путем деления двух частей уравнения (18) на величину  $(a_1/a_2)^z$  и подбора оптимального значения произвольного числа *z*, с точки зрения минимизации относительной ошибки аппроксимации экспериментальных данных, удается повысить точность определения коэффициентов  $K(1)$  и  $K(2)$  за счет незначительного понижения точности опре-

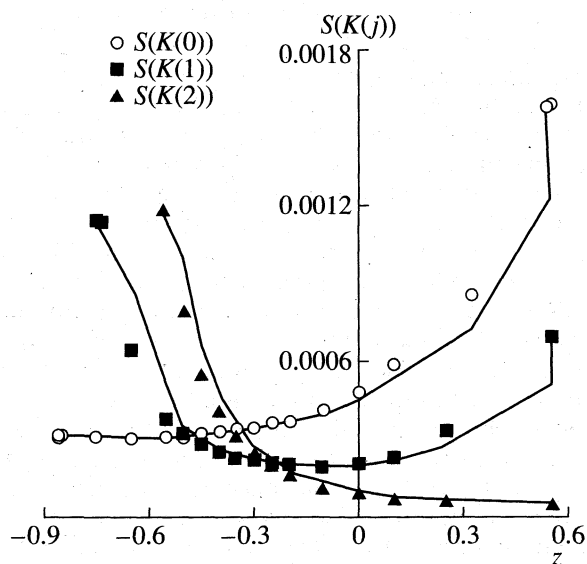


Рис. 1. Зависимости ошибок вычисления параметров  $K(j)$  при *i* = 2 от значения *z*, рассчитанные по изотерме обмена на ионите Sephadex C-50 в присутствии 0.01 M раствора NaClO<sub>4</sub>.

**Таблица 2.** Результаты расчетов по уравнению теории при  $i = 2$ 

$N$	$K(0) \times 10^5$	$S(K(0)) \times 10^5$	$K(1) \times 10^5$	$S(K(1)) \times 10^5$	$K(2) \times 10^5$	$S(K(2)) \times 10^5$	$S(\alpha)$
1	306	19	124	22	48	19	0.086
2	312	22	79	18	54	19	0.022
3	207	6	86	7	67	7	0.002
4	889	32	145	28	194	55	0.029
5	323	4	145	6	86	6	0.004
6	11	1	1.00	0.54	0.84	0.46	0.699
7	11	3	0.43	0.14	0.52	0.14	1.492
8	2.00	0.11	0.27	0.08	0.24	0.11	0.054
9	2.00	0.25	0.25	0.17	0.22	0.14	0.232
10	3.00	0.33	0.23	0.15	0.41	0.34	0.083
11	1.00	0.17	0.24	0.06	0.08	0.02	0.067
12	1.00	0.17	0.23	0.06	0.08	0.02	0.067
13	1.00	0.15	0.27	0.06	0.06	0.01	0.041
14	1.00	0.16	0.21	0.05	0.08	0.02	0.051
15	0.90	0.10	0.09	0.06	0.13	0.12	0.035
16	1.00	0.08	0.23	0.05	0.24	0.07	0.011

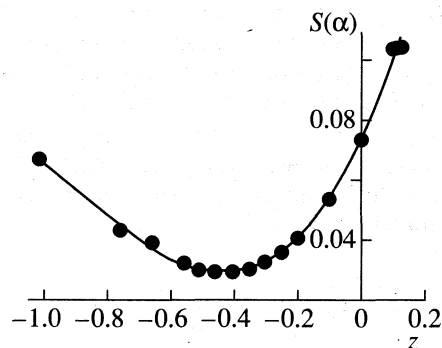
деления  $K(0)$  (рис. 1), что отражают зависимости стандартных отклонений  $S(K(j))$  вычисления значений  $K(j)$ . Минимальному значению суммы квадратов относительных ошибок аппроксимации экспериментальных данных  $S(\alpha)$  (рис. 2), вычисляемой по формуле

$$S(\alpha) = \sum_n \left( \frac{\alpha_{\text{экс}} - \alpha_{\text{расч}}}{\alpha_{\text{экс}}} \right)^2, \quad (20)$$

соответствует область удовлетворительных погрешностей определения всех параметров  $K(j)$  (рис. 1).

В табл. 2 представлены результаты расчетов при  $i = 2$ . Для всех систем наблюдаются существенные различия между величинами  $K(0)$ , характеризующими обмен на фиксированных ионах в окружении двух ионов в  $\text{H}$ -форме и  $K(0 \leq j \leq i)$  – для центров в окружении по крайней мере одного иона в натриевой форме (в 2.2–25 раз). Последующее накопление солевой формы в ближнем окружении фиксированных ионов (переход от  $j = 1$  к  $j = 2$ ) не оказывает существенного влияния на значение постоянных  $K(j)$ . Для большинства систем значения  $K(1)$  и  $K(2)$  в пределах ошибки определения совпадают, за исключением расчетов по данным [7] для ионита Amberlite IRC 50 (5% DVV) при содержании хлорида натрия во внешнем растворе от 0.02 до 0.4 моль/л (для 1 М раствора таких расхождений не наблюдается) и ионита Sephadex C-50 при солевом фоне 0.1 моль/л  $\text{NaClO}_4$  [5], где постоянные  $K(1)$  и  $K(2)$  различаются в 1.5–2 раза. Таким образом, упрощение уравнения (18) (при  $i = 2$ ) – введением дополнительного условия  $K(j > 0) = K(1)$  является вполне оправданным.

Возможное влияние ионов соседних полимерных цепочек может быть учтено двумя способами. Если расстояние между ближайшими фиксированными ионами соседних цепочек приблизительно равно расстоянию между ионами в одной цепочке, то следует принять  $i > 2$  и  $m = 0$ . Если расстояние между цепочками сравнительно велико, то  $i = 2$ ,  $m > 0$ . В первом случае минимальное значение  $i$  равно 3, что соответствует окружению двумя фиксированными ионами той же цепи и одним – соседней. При  $i = 3$  неизвестными параметрами уравнения (19) являются четыре коэффициента  $K(j)$ . Надежные значения всех  $K(j)$  удалось получить лишь для части систем (табл. 3), характеризующихся наличием 14–24 экспериментальных точек изотерм обмена. В остальных случаях ошибки определения  $K(j)$  и, среди них в первую очередь  $K(1)$  и  $K(2)$ , оказались приблизительно равными или большими значений определяемых



**Рис. 2.** Зависимость  $S(\alpha)$  от величины параметра  $z$ , рассчитанная по изотерме обмена на ионите Sephadex C-50 в присутствии 0.01 М раствора  $\text{NaClO}_4$  при  $i = 2$ .

Таблица 3. Результаты расчетов по уравнению теории при  $i = 3$ 

$N$	$K(0) \times 10^5$	$S(K(0)) \times 10^5$	$K(1) \times 10^5$	$S(K(1)) \times 10^5$	$K(2) \times 10^5$	$S(K(2)) \times 10^5$	$K(3) \times 10^5$	$S(K(3)) \times 10^5$	$S(\alpha)$
1	328	26	134	53	143	88	25	25	0.078
5	331	9	189	14	123	17	84	13	0.005
6	11.00	3.00	2.00	0.83	2.00	0.35	0.55	0.03	0.682
7	19.00	8.00	0.84	0.57	0.53	0.33	0.47	0.15	0.678
8	2.00	0.17	0.39	0.20	0.42	0.30	0.13	0.09	0.021

Таблица 4. Результаты расчетов по уравнению теории при выборе значения  $i$  в качестве неизвестного параметра и ограничении  $K(j > 0) = K(1)$ 

$N$	$i$	$S(i)$	$K(0) \times 10^5$	$S(K(0)) \times 10^5$	$K(1) \times 10^5$	$S(K(1)) \times 10^5$	$S(\text{pH} - \text{pNa})$
1	1.6	0.5	318	10	72	20	0.0149
2	1.3	0.4	320	27	28	12	0.0311
3	1.3	0.2	201	5	61	4	0.0005
4	5.1	0.2	1183	9	296	11	0.0529
5	1.3	0.2	314	3	96	18	0.0005
6	8.3	0.6	30.0	0.8	0.66	0.14	0.0816
7	4.2	2.9	35	7	2.00	0.06	0.1238
8	1.9	0.3	2.0	0.1	0.21	0.04	0.0035
9	12.2	5.7	4	1	0.2318	0.0002	0.0167
10	2.7	1.2	3.0	0.5	0.33	0.07	0.0023
11	3.2	0.6	2.0	0.1	0.14	0.04	0.0053
12	3.2	0.6	2.0	0.1	0.14	0.04	0.0051
13	1.6	0.4	1.0	0.1	0.09	0.02	0.0039
14	3.1	0.6	2.0	0.1	0.13	0.03	0.0052
15	3.4	0.6	1.0	0.1	0.10	0.03	0.0049
16	1.5	0.4	1.0	0.1	0.17	0.02	0.0010

параметров. Так, для системы, включающей ионит Sephadex C-50 и 0.1 М раствор  $\text{NaClO}_4$ , расчеты показали, что постоянные  $K(j)$  уменьшаются с увеличением  $j$ , значения  $K(2)$  и  $K(3)$  близки. Для ионитов Lewatit CNP 80 и Amberlite IRC 50 (1% DVB) близкие значения имеют все постоянные  $K(j)$  при  $j > 0$ . Таким образом, анализ экспериментальных данных при  $i = 2$ ,  $i = 3$  и  $m = 0$  свидетельствует, что модели с меньшим числом неизвестных параметров при упрощениях  $K(j > 0) = K(1)$  и  $K(j > 1) = K(2)$  вполне обоснованы.

Уравнение модели  $K(j > 0) = K(1)$  сводится к квадратному относительно зависимой переменной  $y = a_1/a_2$  при любых  $i$  и содержит только два коэффициента  $K(j)$

$$y^2 - y \left\{ K(0) \left[ \frac{(1-\alpha)^i}{\alpha} - 1 \right] + K(1) \left[ \frac{1-(1-\alpha)^i}{\alpha} - 1 \right] - K(0)K(1) \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \right\} = 0. \quad (21)$$

Если величину  $i$  принять в качестве третьего неизвестного параметра, то на основе анализа экспериментальных изотерм обмена можно определять число ближайших центров  $i$  (табл. 4). Значения  $i$ , как правило, находятся в области 1.3–3.4, что свидетельствует о влиянии только 2–3 ближайших обменных центров на ионообменное равновесие. Исключение составляют четыре системы, для двух из которых погрешности определения  $i$  велики. Для всех систем, где найдены большие величины  $i$ , рассчитанные значения  $K(0)$  при  $i = 2$  и  $i = 3$  значительно больше значений, найденных по уравнениям (18), (19) (табл. 2, 3). Для остальных систем результаты расчетов значений  $K(0)$  практически совпадают. Это обстоятельство можно объяснить компенсацией завышенных при расчетах величин  $i$  увеличением значения постоянной  $K(0)$ .

Аналогичные результаты получены и для упрощения  $K(j > 1) = K(2)$ , при котором уравнение

Таблица 5. Результаты расчетов по уравнению теории при целочисленных значениях *i* и ограничении  $K(j > 1) = K(2)$

<i>N</i>	<i>i</i>	$K(0) \times 10^5$	$S(K(0)) \times 10^5$	$K(1) \times 10^5$	$S(K(1)) \times 10^5$	$K(2) \times 10^5$	$S(K(2)) \times 10^5$	$S(\text{pH} - \text{pNa})$
1	2	294	29	128	29	52	18	0.0174
2	2	285	28	97	28	41	11	0.0262
3	2	201	9	91	9	63	5	0.0003
4	3	910	40	283	40	162	10	0.0108
5	3	314	4	216	4	100	12	0.0005
6	4	16	2	2	2	1.0	0.4	0.0306
7	6	8	6	3	1	0.65	0.13	0.0378
8	3	2.0	0.2	0.61	0.19	0.22	0.03	0.0025
9	3	2.0	0.3	0.39	0.30	0.29	0.20	0.0076
10	4	3.0	0.6	0.83	0.58	0.35	0.11	0.0021
11	2	0.89	0.14	0.26	0.14	0.08	0.02	0.0033
12	2	0.89	0.14	0.26	0.14	0.08	0.02	0.0032
13	2	1.00	0.13	0.21	0.13	0.11	0.07	0.0028
14	2	0.85	0.13	0.24	0.13	0.08	0.01	0.0029
15	3	0.99	0.11	0.17	0.11	0.11	0.03	0.0029
16	2	0.97	0.08	0.23	0.08	0.23	0.07	0.0008

(8) сводится к кубическому относительно переменной  $y = a_1/a_2$

$$\begin{aligned}
 & y^3 + y^2 \left\{ [K(0) + K(1) + K(2)] - \frac{P(0)}{\alpha} K(0) - \right. \\
 & \quad \left. - \frac{P(1)}{\alpha} K(1) - \frac{[1 - P(1) - P(2)]}{\alpha} K(2) \right\} + \\
 & + y \left\{ K(0)K(1) + K(0)K(2) + K(1)K(2) - \right. \\
 & \quad \left. - \frac{P(0)}{\alpha} K(0)[K(1) + K(2)] - \frac{P(1)}{\alpha} K(1)[K(0) + \right. \\
 & \quad \left. + K(2)] - \frac{[1 - P(0) - P(1)]}{\alpha} K(2)[K(0) + K(1)] \right\} + \\
 & \quad + K(0)K(1)K(2) \left[ \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right] = 0,
 \end{aligned} \tag{22}$$

где

$$P(0) = (1 - \alpha)^i, \tag{23}$$

$$P(1) = i\alpha(1 - \alpha)^{i-1}. \tag{24}$$

Дискриминант уравнения (22) отрицателен, и его решением являются три действительных корня, один из которых положителен и соответствует условию  $y = a_1/a_2 > 0$ . При обработке экспериментальных данных по методу наименьших квад-

ратов использовали тригонометрическое решение уравнения (22) [8].

Оценка параметра *i* по уравнению (22) дала достоверные значения этой величины только для одной системы: Sephadex C-50 – 0.1 М раствор NaClO<sub>4</sub>, в которой *i* оказалось равным  $3.2 \pm 0.4$ ;  $K(0) = (320 \pm 13) \times 10^{-5}$ ;  $K(1) = (222 \pm 13) \times 10^{-5}$ ;  $K(2) = (105 \pm 4) \times 10^{-5}$ . В остальных системах ошибки соизмеримы со значениями *i* или превышают их. При уменьшении числа неизвестных параметров за счет проведения расчетов при целочисленных величинах *i* для большинства систем минимальные значения  $S(\text{pH}-\text{pNa})$  получены при  $2 < i < 4$  (табл. 5).

Более надежные результаты вычислений оптимальных значений *i* получены при наложении на уравнение (8) ограничения  $K(0 < j < i) = K(1)$ . В этом случае предполагается что  $K(j)$  изменяется только при переходе от  $j = 0$  к  $j = 1$  и от  $j = i - 1$  к  $j = i$ . Основанием для такого упрощения является совпадение в пределах ошибок определения значений  $K(1)$  и  $K(2)$  (табл. 3). Уравнение (8) при таком ограничении также сводится к соотношению (22) с тем отличием, что вместо  $P(1)$  подставляется  $P(0 < j < i) = 1 - P(0) - P(i) = 1 - (1 - \alpha)^i - \alpha^i$ , а  $K(2) = K(i)$ . Как следует из данных табл. 6, для большинства систем  $2 < i < 5$ . Таким образом, наиболее вероятное значение  $i = 2-4$ .

Возможно, что такое количество центров в ближнем окружении фиксированного иона завышено: два центра одной полимерной цепи одинаково влияют на расположенный между ними фиксированный ион, а центры соседних цепочек следует отнести к дальним. В этом случае значе-

**Таблица 6.** Результаты расчетов по уравнению теории при выборе значения  $i$  в качестве подгоночного параметра и ограничении  $K(0 < j < i) = K(1)$

$N$	$i$	$S(i)$	$K(0) \times 10^5$	$S(K(0)) \times 10^5$	$K(1) \times 10^5$	$S(K(1)) \times 10^5$	$K(i) \times 10^5$	$S(K(i)) \times 10^5$	$S(\text{pH} - \text{pNa})$
1	3.6	0.8	346	48	140	48	19	16	0.0121
2	4.6	0.5	432	97	110	97	14	4	0.0077
3	3.3	0.5	227	14	101	14	51	8	0.0001
4	3.7	0.2	1037	33	255	33	83	9	0.0017
5	1.6	0.4	323	9	116	9	98	8	0.0005
6	5.6	0.8	38	8	0.9	0.2	0.2	0.2	0.0590
7	7.4	1.0	25	3	2	3	0.12	0.21	0.0400
8	3.4	0.5	2.0	0.8	0.41	0.85	0.12	0.02	0.0010
9	6.8	0.6	2.0	0.2	0.54	0.21	0.04	0.01	0.0093
10	3.1	1.5	3.0	0.7	0.44	0.71	0.26	0.32	0.0020
11	4.4	0.4	2.0	0.1	0.27	0.14	0.03	0.02	0.0003
12	4.4	0.4	2.0	0.1	0.27	0.14	0.03	0.02	0.0003
13	3.9	0.8	1.0	0.4	0.30	0.43	0.04	0.01	0.0026
14	4.8	0.6	2.0	0.6	0.33	0.64	0.10	0.01	0.0077
15	4.2	0.2	1.0	0.1	0.19	0.10	0.03	0.00	0.0005
16	4.2	0.4	1.0	0.1	0.34	0.08	0.12	0.02	0.0008

ние  $m$  в уравнении (9) не равно нулю. Наиболее вероятна модель, в которой значения  $i = 2$  и  $m = 1$ . Ей отвечает частный случай соотношения (9), сводящийся к кубическому уравнению относительно зависимой переменной  $\alpha$ . В общем случае на два значения должны расщепляться все три  $K(j)$ , и уравнение будет содержать шесть коэффициентов, что заведомо исключает их достоверное определение. Поскольку наиболее сильно величина  $K(j)$  изменяется при переходе от  $j = 0$  к  $j = 1$ , то влияние дальнего окружения должно прежде всего сказываться на величине  $K(j = 0)$ , что позволяет не учитывать расщепления  $K(j)$  при  $j > 0$  и прийти к кубическому уравнению с четырьмя неизвестными параметрами

$$\begin{aligned} & \alpha^3 [E(1) - E(0)] + \\ & + \alpha^2 [3E(0) - 2E(1) - 2G(1) + G(2)] + \\ & + \alpha [2G(1) + E(1) - 3E(0) - 1] + E(0) = 0, \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \text{где } G(j) &= \frac{K(j, l=0)}{K(j, l=0) + a_1/a_2}, \quad E(j = 0, l) = E(l) = \\ &= \frac{K(j = 0, l)}{K(j = 0, l) + a_1/a_2}. \end{aligned}$$

При анализе по уравнению (25) достоверные значения получены только для системы Sephadex C-50 – 0.1 М раствор  $\text{NaClO}_4$ :  $K(0, 0) = (327 \pm 12) \times 10^{-5}$ ;  $K(0, 1) = (321 \pm 87) \times 10^{-5}$ ;  $K(1, 0) = (141 \pm 13) \times 10^{-5}$ ;  $K(2, 0) = (90 \pm 6) \times 10^{-5}$ ;  $S(\alpha) = 0.00397$ . В остальных случаях ошибки определения подгоночных коэффициентов сопоставимы с искомыми

величинами или превышают их. Тем не менее, приведенные данные доказывают, что отдаленное окружение не оказывает влияния на центральный фиксированный ион ( $K(0, 0) = K(0, 1)$ ), что позволяет принять  $m = 0$ .

Таким образом, обменное равновесие  $\text{H}^+ - \text{Na}^+$  на карбоксильных ионитах вполне удовлетворительно описывается серией моделей, вытекающих из общего уравнения теории. Важно ответить на вопрос, какая из моделей наиболее корректно описывает реальный процесс. Сопоставление, в соответствии с принципом максимального правдоподобия [13], отношения квадратов относительных отклонений вычисленных и экспериментальных значений зависимых переменных  $S(\alpha)$  и  $S(\text{pH} - \text{pNa})$  к числу степеней свободы анализируемых систем  $f$ , показало (табл. 7), что наиболее рациональным является трехпараметрическое уравнение, соответствующее условию  $K(0 < j < i) = K(1)$ . В этом случае для проанализированных систем сумма всех значений  $S(\text{pH} - \text{pNa})/f$  в 1.8 и более раз меньше значения, полученного для любого из других соотношений, включая уравнение теории при  $i = 2$ . Учитывая близость значений  $S(\alpha)/f$  при  $i = 2$  и  $i = 3$ , можно утверждать, что эта модель лучше описывает данные эксперимента (табл. 7, данные, выделенные жирным шрифтом), чем модель при  $i = 3$ . Полученный результат позволяет заключить, что при обмене ионов гидроксония на ионы натрия на карбоксильных катионитах проявляется эффект стабилизации параметра  $K(j)$  при  $j > 0$ . Возможно, это явление связано с набуханием ионита при переходе от H- к Na-форме, что приво-



**Таблица 7.** Сопоставление погрешностей аппроксимации экспериментальных данных частными моделями теории обменных равновесий

N	S(pH – pNa)/f				S(α)/f	
	i = 2	K(j > 0) = K(1)	K(j > 1) = K(2)	K(0 < j < i) = K(1)	i = 2	i = 3
1	0.0008	0.0007	0.0009	<b>0.0006</b>	0.0043	<b>0.0041</b>
2	0.0054	0.0047	0.0044	<b>0.0005</b>	0.0037	<b>0.0015</b>
3	0.0001	0.0002	0.0001	<b>0.00002</b>	<b>0.0003</b>	0.0003
4	0.0010	0.0008	0.0007	<b>0.0001</b>	0.0019	<b>0.0003</b>
5	0.00003	0.00011	<b>0.00002</b>	0.00003	<b>0.0002</b>	0.0002
6	0.0036	0.0034	0.0019	<b>0.0008</b>	<b>0.0437</b>	0.0454
7	0.0135	0.0071	<b>0.0027</b>	0.0034	0.1066	<b>0.0521</b>
8	0.0003	0.0003	0.0002	<b>0.0001</b>	0.0049	<b>0.0021</b>
9	0.0020	0.0015	0.0019	<b>0.0005</b>	<b>0.0580</b>	0.0621
10	0.0007	<b>0.0004</b>	0.0004	0.0004	0.0166	<b>0.0116</b>
11	0.0005	0.0008	0.0007	<b>0.0001</b>	0.0135	<b>0.0091</b>
12	0.0005	0.0008	0.0006	<b>0.0001</b>	0.0134	<b>0.0090</b>
13	<b>0.0003</b>	0.0007	0.0006	0.0003	<b>0.0081</b>	0.0188
14	<b>0.0004</b>	0.0009	0.0006	0.0014	<b>0.0101</b>	0.0130
15	0.0007	0.0007	0.0006	<b>0.0001</b>	0.0071	<b>0.0029</b>
16	0.0002	0.0002	0.0002	<b>0.0001</b>	<b>0.0022</b>	0.0052
Сумма	0.0298	0.0231	0.0164	<b>0.0085</b>	0.2947	<b>0.2379</b>

дит к увеличению расстояния между соседними фиксированными ионами (вследствие распрямления линейных цепей) и между самими цепями.

Авторы признательны фирме Bayer AG, любезно предоставившей образец ионита Lewatit CNP 80.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. 218 с.
2. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
3. Солдатов В.С., Новицкая А.В. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 11. С. 2720.
4. Солдатов В.С. // Докл. РАН. 1994. Т. 336. № 6. С. 782.
5. Högfeldt E., Miyajima T., Muhammed M. // Talanta. 1989. V. 36. № 3. P. 409.
6. Merle Y., Marinsky J.A. // Ibid. 1984. V. 31. № 3. P. 199.
7. Gustafson R.L. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 6. P. 1563.
8. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. 13-е изд., испр. М.: Наука, 1986. 544 с.
9. Katchalsky A., Spitnik P. // J. Polym. Sci. 1947. V. 2. № 4. P. 432.
10. Marinsky J.A., Miyajima T., Högfeldt E., Muhammed M. // React. Polymers. 1989. N 11. P. 279.
11. Alegret S., Escalas M.-T., Marinsky J.A. // Talanta. 1984. V. 31. № 9. P. 683.
12. Сенявин М.М., Алексеенко В.А. // Термодинамика ионного обмена. Минск: Наука и техника, 1968. С. 156–161.
13. Агекян Т.А. Основы теории ошибок для астрономов и физиков. М.: Наука, 1972. 172 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

МЕХАНИЗМ ЭФФЕКТА РЕБИНДЕРА  
ПРИ РАЗРУШЕНИИ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОГО  
СТЕКЛОВОЛОКНА В АТМОСФЕРЕ ПАРОВ ВОДЫ

© 1999 г. С. Н. Новиков

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

Поступила в редакцию 02.07.98 г.

На основании измерений прочности на разрыв алюмоборосиликатного стекловолокна при разном содержании паров воды с привлечением данных по адсорбции воды (весовой метод) и ядерного магнитного резонанса установлен механизм эффекта Ребиндера (разупрочнение стекла в парах воды).

Снижение прочности стекла или стекловолокна (СВ) при испытаниях в воде или в атмосфере с различным содержанием ее паров отмечалось во многих исследованиях (см., например, [1]). С другой стороны, известно, что измерения, проводимые в вакууме, всегда дают более высокие значения прочности.

По поводу механизма влияния жидкой воды и ее паров на прочность стекла высказывались различные точки зрения. Наибольшее распространение получили две гипотезы, связывающие наблюдаемое понижение прочности с 1) уменьшением поверхностной энергии стекла в присутствии поверхностно-активной фазы; 2) с химической реакцией на поверхности стекла.

В работе [2] механизм снижения прочности рассматривается на основе представлений П.А. Ребиндера о поверхностно-активном действии воды, понижающей свободную энергию твердого тела и оказывающей “расклинивающее” действие на стенки трещин. Другие авторы [3] полагают, что разрушение неорганических стекол имеет термофлуктуационную природу, а поверхностно-активные среды снижают энергию активации процесса.

Недостатком многих работ, посвященных рассматриваемому вопросу, является отсутствие достаточно надежных экспериментальных данных, позволяющих произвести количественную оценку изменений состояния поверхности. Поэтому заключения о влиянии влаги на прочность стекла делаются, зачастую, на основе косвенных соображений. Исключением в этом отношении являются работы [4, 5]. В первой из них была предпринята попытка связать наблюдаемое уменьшение прочности листового стекла с “нехимической активностью” среды, которая оценивалась по а) величинам дипольного момента и диэлектрической

постоянной; б) по сдвигу частоты валентных колебаний поверхностных групп ОН; в) по значению теплоты адсорбции молекул среды на поверхности кремнезема.

В результате тщательного исследования авторы [4] пришли к выводу о том, что “нехимическое” взаимодействие молекул изученных в работе веществ с поверхностью стекла не оказывает заметного влияния на его прочность. Лишь присутствие паров воды вызывало значительное снижение прочности стеклянных образцов. На основании этого авторы полагают, что разрушение стекла в присутствии влаги не связано с ее поверхностно-активным действием, а может быть объяснено лишь химическим взаимодействием воды с напряженным стеклом.

В работе [5] было изучено понижение прочности стекла в зависимости от относительного содержания паров воды  $p/p_s$  ( $p$  – парциальное давление паров воды,  $p_s$  – давление насыщенных при данной температуре паров), и эффект разупрочнения был сопоставлен с понижением свободной поверхностной энергии  $\Delta\sigma$ . Последняя вычислялась из измерений адсорбции паров воды на поверхности порошка исследованного стекла. Авторы [5] пришли к заключению о том, что уменьшение прочности происходит не только в связи с уменьшением поверхностной энергии стекла, но и за счет углубления трещин во влажной атмосфере. Однако ряд недостатков при измерении адсорбции (в первую очередь, сама процедура превращения стекла в порошок для исследования его адсорбционных свойств), отмеченных в [6], не позволяет расценивать выводы авторов [5] иначе, как чисто качественные.

Настоящая работа является попыткой на основе полученных экспериментальных результатов и литературных данных предложить механизм

реализации эффекта Ребиндера – снижения прочности хрупких тел в парах воды – на объекте (стекловолокне), свойства поверхности которого могут быть надежно изучены традиционными методами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования было промышленное СВ, изготовленное из алюмоборосиликатного стекла стандартного состава ( $\text{SiO}_2$  – 54%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 14.5%,  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 10%,  $\text{CaO}$  – 16.5%). Диаметр волокон измерялся с помощью микроскопа МИМ-7 при увеличении  $\times 360$  (точность  $\sim 3\%$ ) или вычислялся из дифракционной картины рассеяния света лазера (точность  $\sim 1\%$ ), он составлял в среднем  $\approx 6.5$  мкм. Для расчета среднего диаметра использовалась выборка в 100 отдельных волокон.

Модуль упругости исследованного волокна составлял  $E = 7.4 \times 10^3$  кг/мм<sup>2</sup>. Прочность на разрыв волокон измерялась на специальной микро-разрывной машине, изготовленной на базе весов ВЛ-200, с нагружением цепью со скоростью не более 10 г/мин. Образцы во всех случаях имели длину 10 мм. Для получения среднего значения прочности  $B$  исследовалось не менее 100 образцов. Конструкция разрывной машины позволяла герметизировать образцы и производить откачку до давления  $10^{-3}$  мм рт. ст., а также дозировать в рабочий объем гелий, азот, аргон, углекислый газ, кислород и пары воды. В установку закладывалось одновременно 14 образцов, которые могли быть затем по очереди помещены на одно из плеч разрывного механизма. После откачки и выдержки в вакууме в течение двух часов измерялась прочность части ( $\sim 1/5$ ) образцов. Затем в установку подавалась исследуемая среда и производился разрыв остальных образцов. Технически чистые газы подвергались очистке в специальной системе при температурах  $-78$  и  $-196^\circ\text{C}$ . При работе с парами воды к установке присоединялась емкость с бидистиллятом.

Таким образом были получены распределения прочности по числу волокон, из которых после соответствующей статистической обработки были вычислены средние значения  $B$ . Возможная погрешность измерения средней величины прочности была с 95%-ной вероятностью оценена в  $\pm 3\%$ . Результаты измерений<sup>1</sup> при различном содержании паров воды в установке приведены в табл. 1. Из данных табл. 1, а также из результатов, полученных в работах [5, 7], были вычислены значения относительной прочности  $B/B_0$ , где  $B_0$  – прочность волокон в вакууме (в нашем слу-

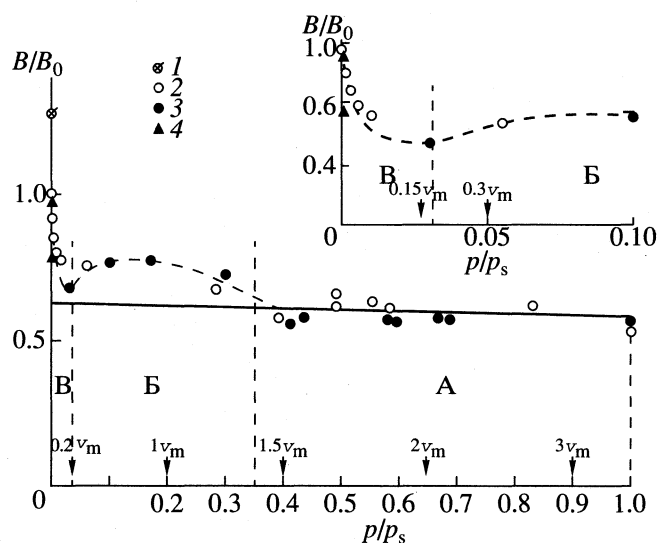


Рис. 1. Зависимости относительной прочности  $B/B_0$  ( $B/B_0 = 0.6274 - 0.0428(p/p_s)$ ) от относительного давления паров воды при  $20^\circ\text{C}$ : 1 и 2 – “нетронутое” и промышленное АБС-волокна, 3 и 4 – данные работ [5] и [7].

чае  $B_0 = 360$  кг/мм<sup>2</sup>). На рис. 1 приведены зависимости величин  $B/B_0$  от относительного давления паров воды, а также показано значение прочности для “нетронутого” алюмоборосиликатного СВ в вакууме, равное  $460$  кг/мм<sup>2</sup> ( $B/B_0 = 1.28$ ).

Для исследования адсорбции были изготовлены кварцевые коромысловые микровесы, обладавшие чувствительностью  $1.8 \times 10^{-6}$  г при оптимальной навеске 1 г, позволившие надежно измерять удельные поверхности  $\sim 0.1$  м<sup>2</sup>/г. С помощью микровесов были получены изотермы адсорбции азота и воды на поверхности исследуемого СВ. Типичные зависимости  $A = f(p/p_s)$  показаны на рис. 2. Из изотерм адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$  с помощью уравнения БЭТ, а также модифицированного  $t$ -метода [8], были вычислены величины

Таблица 1. Результаты измерений значений прочности  $B$  (кг/мм<sup>2</sup>) при различном содержании паров воды в установке

$p/p_s$	$B$	$p/p_s$	$B$	$p/p_s$	$B$
$3 \times 10^{-4}$	360	$6 \times 10^{-2}$	272	$5.5 \times 10^{-1}$	230
$1 \times 10^{-3}$	332	$2.8 \times 10^{-1}$	247	$5.8 \times 10^{-1}$	220
$3 \times 10^{-3}$	308	$3.9 \times 10^{-1}$	221	$8.3 \times 10^{-1}$	224
$6 \times 10^{-3}$	290	$4.9 \times 10^{-1}$	240	1.0*	198
$12 \times 10^{-3}$	279	$4.9 \times 10^{-1}$	230		

\* Жидкая  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность Б.С. Поспелову за содействие в проведении измерений.

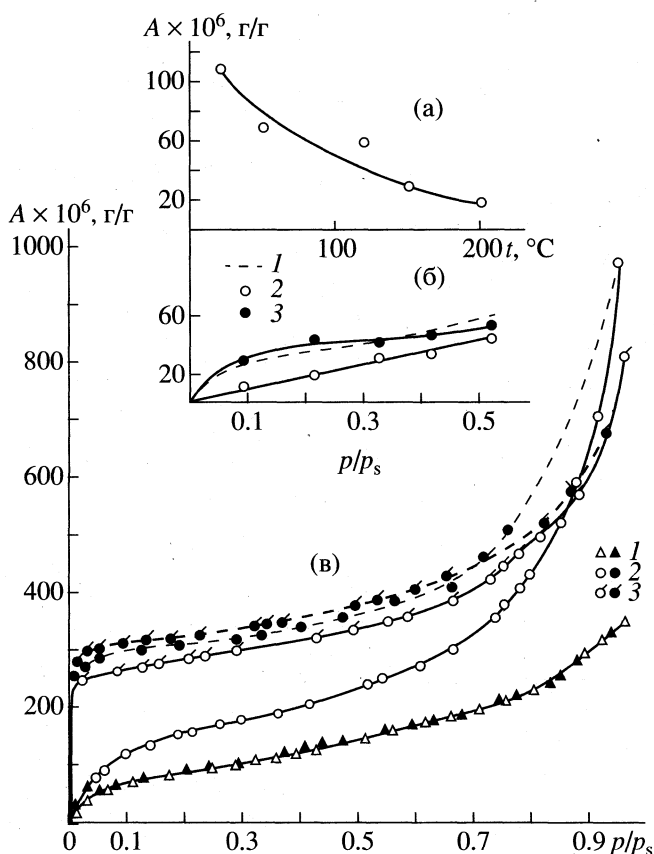


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота и воды на поверхности алюмоборосиликатного стекловолокна: а – десорбция химически связанной воды; б –  $N_2$  (1),  $H_2O$  (2 и 3 – соответственно физическая и химическая адсорбция воды); в –  $N_2$  (1),  $H_2O$  (2 и 3 соответственно I и II опыты). Светлые точки – прямой ход, темные точки – обратный ход.

удельной поверхности<sup>2</sup> стекловолокна  $S_{БЭТ}$  и  $S_p$ , средние значения<sup>3</sup> которых составляют 0.26 и 0.65, 0.24 и 0.60 м<sup>2</sup>/г по азоту и по воде соответственно. Была вычислена также (из значения среднего диаметра волокна) величина “геометрической” поверхности  $S_r$ , которая оказалась равной 0.24 м<sup>2</sup>/г (микроскопические измерения).

Для определения степени подвижности молекул воды, адсорбированной на поверхности СВ, был применен метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Ширина линий  $\delta H$  ЯМР протонов воды может быть характеристикой подвижности молекул в адсорбированном состоянии [9]. Сигналы ЯМР измерялись в магнитном поле напряженностью 3000 Э. Образцы СВ запаивались в ампулах при фиксированном значении  $p/p_s$  воды и затем помещались в катушку спектрометра ЯМР. Величины  $\delta H$ , измеренные при трех значениях относительного давления паров воды, показаны на рис. 3.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для установления связи между величинами прочности  $B$  и снижением свободной поверхностной энергии  $\Delta\sigma$  воспользуемся выражением Гриффитса в форме

$$B/B_0 = (1 - \Delta\sigma/\sigma_0)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  – величина свободной поверхностной энергии стекла в вакууме, эрг/см<sup>2</sup>;  $B_0$  – прочность волокна на разрыв в вакууме, дн/см<sup>2</sup>;  $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$  – изменение свободной поверхностной энергии при данной упругости паров воды, эрг/см<sup>2</sup>. Отметим, что уравнение (1) предполагает, что глубина характерного дефекта – трещины на поверхности  $l_0$  одинакова в вакууме и в присутствии паров воды ( $l_0 = l$ ).

Снижение свободной поверхностной энергии вследствие адсорбции водяного пара может быть вычислено с помощью известного соотношения Гиббса

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \frac{RT}{MS} \int_0^{p/p_s} \frac{A}{(p/p_s)} d(p/p_s), \quad (2)$$

где  $S$  – удельная поверхность, см<sup>2</sup>/г.

Выражение (2) предполагает обратимость процесса адсорбции, поэтому для вычисления значения  $\Delta\sigma$  должна использоваться обратимая изотерма адсорбции. Данные, приведенные на

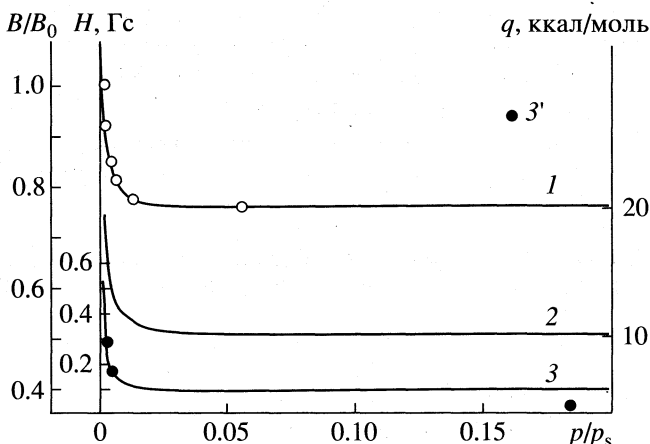


Рис. 3. Зависимости относительной прочности  $B/B_0$  (1) теплоты адсорбции  $q$  воды на кремнеземе (2) и ширины резонансной линии  $\delta H$  ЯМР (3, 3') от относительного давления паров воды при малых степенях покрытия поверхности (3 – данные [9] на кремнеземе, 3' – эксперимент на стекловолокне).

<sup>2</sup> При расчете величин удельной поверхности принимались следующие общепринятые значения “посадочных площадок”: для азота – 16.2 Å<sup>2</sup>, для воды – 12.5 Å<sup>2</sup>.

<sup>3</sup> Автор выражает благодарность З.Д. Мулиховой за проведение измерений.

рис. 2, показывают, что полученные нами изотермы адсорбции паров воды существенно необратимы. В связи с этим рассмотрим результаты измерений адсорбции более подробно.

Приведенные выше данные показывают, что величины удельной поверхности  $S_{\text{БЭТ}}^{\text{N}_2} \approx S_{\text{II}}^{\text{N}_2}$  хорошо согласуются со значением поверхности  $S_{\text{r}}$ , вычисленной из микроскопических измерений, тогда как удельная поверхность, измеренная с помощью воды, существенно больше. Кроме того, изотерма  $\text{H}_2\text{O}$  идет заметно выше изотермы  $\text{N}_2$ , особенно в области капиллярной конденсации ( $p/p_s > 0.5$ ).

Механизм адсорбции молекул воды на поверхностях кремнезема и силикатных стекол весьма сложен, его выяснению посвящено большое количество исследований (см., например, [10]).

Существенное отличие величин удельной поверхности, измеренных с помощью азота и воды, отмечалось в ряде работ. Обсуждался также вопрос о неполной обратимости изотерм адсорбции воды [11]. Для объяснения интересующих нас особенностей изотерм  $\text{H}_2\text{O}$  выдвигались предположения о 1) хемосорбции части воды на поверхности кремнезема; 2) наличии на поверхности системы ультрамикropор, сравнимых по размерам с молекулой  $\text{H}_2\text{O}$ , но недоступных для более крупных молекул  $\text{N}_2$  (газокинетический диаметр для молекулы воды составляет от 2.26 до 2.88 Å, тогда как для азота – от 2.40 до 3.16 Å [12]).

Для выяснения применимости приведенных выше объяснений в рассматриваемом нами случае адсорбции на СВ были проведены следующие опыты. Процесс измерения адсорбции осуществлялся таким образом, чтобы можно было выделить обратимую и необратимую (при данной температуре) части адсорбции. Для этого после установления равновесия пары воды откачивались до давления  $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст. При этом сорбированное количество уменьшалось, но не достигало нулевого уровня (как было в случае адсорбции азота). Характер снятых таким образом обратимых и необратимых изотерм отличался. Если первые представляли собой типичные кривые III типа (по международной классификации), то последние имели резкий подъем в области  $p/p_s < 0.1$ , а затем стремились к насыщению (на рис. 2 не показаны).

Для выяснения прочности связи необратимо сорбированной воды с поверхностью проводилась термодесорбция. На рис. 2а показаны кривые термодесорбции необратимо связанной воды при  $p/p_s = 0.2$ . Предполагая, что десорбция  $\text{H}_2\text{O}$  представляет собой химическую реакцию первого порядка, можно с помощью уравнения Аррениуса произвести оценку величины энергии активации  $u$ , необходимой для удаления воды с поверхности СВ. Проведенный таким образом расчет показал,

что  $u \approx 2-3$  ккал/моль, что указывает на физический характер адсорбции (или слабую хемосорбцию). Это позволяет сделать заключение о том, что в рассматриваемом случае различие в значениях удельной поверхности, измеренных с помощью воды и азота, вероятно, объясняется существованием на поверхности СВ ультрамикropор с размерами, меньшими диаметра молекулы  $\text{N}_2$ . Поскольку

ку  $S_{\text{БЭТ}}^{\text{N}_2} = S_{\text{II}}^{\text{N}_2} = S_{\text{r}}$ , то доля поверхности, приходящаяся на эти образования, может быть оценена как  $\Delta S = S^{\text{H}_2\text{O}} - S^{\text{N}_2} \approx 0.4 \text{ м}^2/\text{г}$ . Интересно отметить,

что величины  $S_{\text{обр}}^{\text{H}_2\text{O}}$ , вычисленные из обратимой

части изотерм  $\text{H}_2\text{O}$ , близки к значению  $S^{\text{N}_2} = S_{\text{r}}$ . Если же процесс адсорбции воды на СВ провести дважды, т.е. после первого цикла “адсорбция–десорбция” не производить обычной очистки поверхности ( $t_{\text{г}} \approx 200^\circ\text{C}$ ,  $p = 10^{-5}$  мм рт. ст.), то вторая изотерма практически обратима (опыт II на рис. 2), и величина  $S_{\text{II}}^{\text{H}_2\text{O}}$  будет близка к геометрической поверхности стекловолкна<sup>4</sup>.

С помощью данных о механической прочности СВ можно произвести оценку числа ультрамикротрещин на поверхности. Для этого по формуле Гриффитса вычислим глубину характерного дефекта – трещины, обуславливающего прочность СВ в вакууме  $l = 2E\sigma_0/\pi B_0^2$ , где  $\sigma_0$  положим равным  $1200 \text{ эрг}/\text{см}^2$  [13]. Полученное таким образом значение  $l$  составило  $\sim 40 \text{ Å}$ . Предположив теперь для простоты вычислений, что ультрамикротрещины имеют форму цилиндрических капилляров с площадью сечения  $\theta = 12.5 \text{ Å}^2$  (“посадочная площадка” молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ), можно оценить число таких образований:  $N = \Delta S/\theta \approx 10^{17}$  на 1 г или  $5 \times 10^{13}$  на  $1 \text{ см}^2$  геометрической поверхности СВ. Объем таких пор весьма мал.

Таким образом, проведенное обсуждение позволяет сделать вывод о существовании в поверхностном слое СВ тонких микротрещин, заполнение которых молекулами воды происходит при весьма малых значениях  $p/p_s$ ; удаление  $\text{H}_2\text{O}$  из этих образований требует нагрева до  $\sim 200^\circ\text{C}$ . После заполнения этих ультрамикropор адсорбция молекул  $\text{H}_2\text{O}$  идет на тех же центрах, что и молекул  $\text{N}_2$  (так как  $S_{\text{обр}}^{\text{H}_2\text{O}} \approx S_{\text{II}}^{\text{H}_2\text{O}} \approx S^{\text{N}_2} \approx S_{\text{r}}$ ). О существовании ультрамикropор в стекле свидетельствуют и литературные данные. В работе [14] было отмечено, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (так же как He,  $\text{H}_2$ ) сравнительно легко проходят через тонкие стеклянные пленки, непроницаемые для молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ .

<sup>4</sup> При вычислении значений  $S_{\text{БЭТ}}$  из изотермы II (рис. 2) необходимо учесть, что нуль по оси ординат должен быть смещен на  $\sim 250 \times 10^{-6} \text{ г}/\text{г}$ .

**Таблица 2.** Рассчитанные значения  $\Delta\sigma$  (эрг/см<sup>2</sup>) и  $\sigma_0$  (эрг/см<sup>2</sup>)

$p/p_s$	$(B/B_0)^2$	Полная изотерма		Обратимая часть изотермы	
		$\Delta\sigma$	$\sigma_0$	$\Delta\sigma$	$\sigma_0$
0.1	—	28.0	—	12.3	—
0.2	—	46.5	—	22.5	—
0.3	—	60.6	—	32.5	—
0.4	0.9460	73.0	1350	42.0	778
0.5	0.9332	83.3	1240	51.2	766
0.6	0.9185	93.0	1240	61.4	753
0.7	0.9064	105.8	1130	72.5	777
0.8	0.8937	118.2	1110	86.0	807
0.9	0.8808	136.0	1140	113.0	948

Примечание. Средние значения  $\sigma_0$ , вычисленные по полной изотерме и из обратимой части изотермы, составляют 1202 и 804 эрг/см<sup>2</sup> соответственно.

Сделанные выше заключения о структуре поверхности СВ показывают, что для вычисления по уравнению (2) величин  $\Delta\sigma$  можно использовать либо полную изотерму адсорбции воды (кривая II на рис. 2), подставляя в (2) величину полной удельной поверхности  $S_{\text{БЭТ}}^{\text{H}_2\text{O}}$  с учетом ультрамикротрещин, либо обратимую часть изотермы, относя адсорбцию к единице геометрической поверхности  $S_r = S_{\text{БЭТ}}^{\text{N}_2}$ . Результаты расчета, проведенного тем и другим путем, приведены в табл. 2.

Из рис. 1, где приведена относительная прочность СВ и стекла от  $p/p_s$  воды, видно, что результаты трех независимых исследований хорошо дополняют друг друга, образуя единую зависимость  $B/B_0 = f(p/p_s)$ , имеющую довольно сложную форму. На кривой  $B/B_0 = f(p/p_s)$  можно выделить три области.

А) При значениях  $p/p_s$  от 0.35 до 1.0 наблюдается монотонное и линейное уменьшение прочности.

Б) В диапазоне  $p/p_s$  от 0.03 до 0.35 имеет место некоторое возрастание прочности, зависимость  $B/B_0 = f(p/p_s)$  проходит через максимум, высота которого при  $p/p_s = 0.2$  составляет около 20% общего эффекта снижения прочности. Существование этого максимума следует из работы [5], где была показана его статистическая значимость. Результаты наших измерений, хотя и не подтверждают его наличие, однако разумно согласуются с данными [5].

В) При значениях  $p/p_s$  от 0 до ~0.03 наблюдается резкое снижение прочности СВ и стекла. В этой области потеря прочности достигает ~60% всего эффекта.

Рассмотрим каждую область более подробно.

**Область А.** Анализ выражения (1) показывает, что зависимость  $B/B_0 = f(p/p_s)$  должна иметь монотонный характер. Можно поэтому предположить, что наблюдаемое в области А линейное уменьшение прочности обусловлено снижением свободной поверхностной энергии стекла при адсорбции молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Для проверки этого предположения значения  $B/B_0$  в области  $p/p_s > 0.35$  были подвергнуты статистической обработке. Полученная прямая регрессии имеет вид

$$B/B_0 = 0.6274 - 0.0428(p/p_s). \quad (3)$$

По уравнению (3) были вычислены величины  $(B/B_0)^2$  для ряда значений  $p/p_s > 0.35$  (см. табл. 2), а затем с помощью формулы (1), используя зависимости  $\Delta\sigma = f(p/p_s)$  (табл. 2), были получены величины свободной поверхностной энергии в вакууме  $\sigma_0$  (табл. 2). Средние значения  $\sigma_0$ , вычисленные в области А, составили 804 и 1202 эрг/см<sup>2</sup>.

Имеющиеся в литературе данные о величине свободной поверхностной энергии стекла в вакууме существенно различны: от 275 эрг/см<sup>2</sup> [15] до 2340 эрг/см<sup>2</sup> [16], однако наибольшее число результатов находится в пределах от 500 до 1200 эрг/см<sup>2</sup>. Автор [6] провел критический анализ опубликованных данных по величинам  $\sigma_0$  для стекла и пришел к заключению о том, что величина свободной поверхностной энергии в вакууме составляет  $(700 \pm 100)$  эрг/см<sup>2</sup>.

Таким образом, полученные нами значения  $\sigma_0$  находятся в удовлетворительном согласовании с литературными результатами, что свидетельствует о справедливости сделанного выше предположения о механизме снижения прочности стекла в области А. Важно подчеркнуть, что этот механизм реализуется лишь при достаточно высоких значениях  $p/p_s$ , когда уже произошло заполнение монослоя молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (по оси абсцисс на рис. 1 показано формирование слоев в долях монослоя  $v_m$ , определенного по методу БЭТ). Как уже отмечалось, вклад этого механизма в общий эффект снижения прочности незначителен.

**Область Б.** Некоторое повышение прочности при  $p/p_s$  от 0.03 до 0.2, замеченное в работе [5], было объяснено авторами влиянием сил притяжения между молекулами, адсорбированными на поверхности микротрещин при покрытиях близких к  $1v_m$ . Такое объяснение представляется разумным, если учесть известные работы [17], в которых было показано, что образование водородных связей между сорбированными молекулами приводит к сжатию адсорбента.

**Область В.** Эта область кривой  $B/B_0 = f(p/p_s)$  представляет наибольший интерес, поскольку основное снижение прочности наблюдается до значений  $p/p_s < 0.03$ , когда покрытие поверхности со-

ставляет лишь несколько процентов монослоя. Данные, приведенные на рис. 1, показывают, что, несмотря на существенно различный химический состав стекол (алюмоборосиликатное бесщелочное стекло в нашем случае; известково-натриевое фотостекло в [7] и щелочное алюмосиликатное стекло с добавками  $\text{TiO}_2$  в [5]), зависимость относительной прочности от упругости водяного пара имеет одинаковый характер. Это является весьма важным обстоятельством, свидетельствующим, по-видимому, о том, что наблюдаемое уменьшение прочности является следствием взаимодействия молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с основой всех перечисленных стекол – кремнекислородным каркасом<sup>5</sup>. В связи с этим для объяснения снижения прочности в области *B* необходимо подробнее рассмотреть механизм адсорбции воды при малых покрытиях поверхности.

Дискуссия о том, какие адсорбционные центры поверхности твердого тела являются первичными, имеет большую историю. В отечественной специальной литературе доминировали две точки зрения.

а) Центрами адсорбции воды являются гидроксильные группы, непосредственно связанные с дефектной поверхностью твердого тела (школа А.В. Киселева [10, 11]).

б) Образование поверхностных гидроксильных групп является лишь второй стадией процесса; центрами первичной адсорбции молекул воды являются координационно-ненасыщенные связи атомов решетки (школа В.Ф. Киселева [18]).

Современные экспериментальные данные (туннельная микроскопия, изменение работы выхода электрона, ИК-спектроскопия и др.) свидетельствуют, скорее, в пользу второй точки зрения (см. обзорную работу [19]).

Вкратце, основные положения механизма адсорбции воды при низких относительных давлениях (в условиях ультравысокого вакуума  $\sim 10^{-8}$  Торр) сводятся к следующему.

1) Ассоциативная адсорбция воды происходит на электронно-обедненных центрах (не всегда дефектах поверхности), при этом молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , являясь донором, хемосорбируется, т.е. отдает электрон кислородного атома поверхности и образует диполь, наклоненный к поверхности на  $\sim 60^\circ$ .

2) Поверхностные диполи  $\text{H}_2\text{O}$  формируют трехмерную положительно заряженную сетку кластеров, связанных между собой водородными связями, снижающую работу выхода электрона на  $\sim 1.2$  эВ при достижении покрытия поверхности  $\sim 0.5$  монослоя.

<sup>5</sup> Необходимо отметить, что общей чертой рассматриваемых стекол является также наличие в их составах небольших количеств бора и алюминия.

3) В случае взаимодействия группы ОН с поверхностью (например, при диссоциативной адсорбции) гидроксилы связываются с электронно-обогащенными участками поверхности и, будучи акцепторами, формируют отрицательно заряженную сетку, повышающую работу выхода электрона на  $\sim 0.1$  эВ для неполного монослоя. Аналогичным образом на работу выхода действует адсорбция атомарных кислорода и водорода, которые также являются продуктами диссоциации молекул воды.

4) Указанные выше механизмы являются характерными для молекулярной  $\text{H}_2\text{O}$  и продуктов ее диссоциации и слабо зависят от природы поверхности твердого тела. Они имеют место как для металлов (Au, Pt, Cu, Ni, Al и др.), полупроводников (Si), так и для оксидных поверхностей ( $\text{TiO}_2$ ).

Система  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  в области малых значений  $p/p_s$  изучена в специальной литературе (см., например, [20]). На рис. 3 приведена зависимость дифференциальной теплоты адсорбции  $q$  паров воды на кремнеземе от  $p/p_s$  [21]. Там же показано изменение ширины резонансной линии  $\delta H$  сигнала ЯМР от протонов воды [9] в зависимости от упругости пара  $\text{H}_2\text{O}$ , характеризующее подвижность молекул, адсорбированных на поверхности  $\text{SiO}_2$ .

Проведенные нами измерения ширины сигнала ЯМР от протонов на изученном в настоящей работе промышленном СВ при малых значениях  $p/p_s$  воды показали, что закономерность изменения  $\delta H = f(p/p_s)$ , полученная в [9], имеет место и в рассматриваемом случае (экспериментальные точки на рис. 3)<sup>6</sup>.

Из рис. 3 следует, что основное изменение прочности СВ происходит в области  $p/p_s$ , где теплота адсорбции и подвижность молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности претерпевают значительные изменения. При  $p/p_s \approx 0.01$  величина  $\delta H$  становится постоянной, характерной для адсорбированной фазы; теплота адсорбции  $q$  в этом интервале также не изменяется, приближаясь к значению теплоты испарения [21].

Учитывая зависимости, приведенные на рис. 3, а также сделанные выше заключения о структуре поверхности СВ, можно, используя представления о механизме адсорбции молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{SiO}_2$ , предложить следующие объяснения характера зависимости  $B/B_0 = f(p/p_s)$  в области *B*.

При проявлении первых порций молекул воды ( $p/p_s < 0.001$ ) происходит заполнение наиболее активных центров поверхности СВ, которыми являются ультрамикropоры, представляющие, по-видимому, тонкие вершины поверхностных трещин. Нагружение образца СВ в процессе испытания прочности вызывает рост микротрещин и про-

<sup>6</sup> Автор выражает благодарность А.П. Степанову за проведение измерений и обсуждение результатов.



движение их в глубь материала. При  $p/p_s < 0.001$  подвижность молекул  $H_2O$  мала (сигнал ЯМР имеет наибольшую ширину линии), поэтому молекулы воды не будут мигрировать по поверхности вслед за вершиной развивающейся трещины. Таким образом, напряжение и разрыв связей кремнекислородного каркаса будут происходить “в вакууме”, т.е. в отсутствие молекул  $H_2O$ , что выразится в высокой прочности образца (рис. 3, кривая 1).

Повышение относительного давления паров воды в диапазоне  $0.001 < p/p_s < 0.03$  приводит к росту подвижности адсорбированных молекул  $H_2O$  (значение  $\delta H$  уменьшается). Поэтому после приложения нагрузки и появления вновь образовавшихся участков ювенильной поверхности подвижные молекулы воды будут мигрировать под действием градиента концентрации в направлении вершин распространяющихся трещин. При этом, согласно [18], молекулы  $H_2O$  будут, в первую очередь, взаимодействовать с координационно-ненасыщенными центрами поверхности. В работе [20] было прямо показано, что при нарушении целостности поверхности силикатных стекол каким-либо механическим воздействием образуются чрезвычайно активные координационно-ненасыщенные участки. В [18, 20] была произведена оценка числа таких центров. Несмотря на совершенно различный и независимый подход авторов упомянутых работ и разные методы исследования (ЯМР и ИКС в [18] и МС и ЭПР в [20]) результат расчета оказался одинаковым –  $3 \times 10^{13}$  центров на  $1 \text{ см}^2$  поверхности.

Интересно отметить, что произведенная нами оценка числа ультрамикротрещин на поверхности СВ привела к величине того же порядка –  $5 \times 10^{13}$  на  $1 \text{ см}^2$  поверхности. Это совпадение позволяет сделать предположение о том, что координационно-ненасыщенные центры на поверхности СВ локализованы в вершинах микротрещин. Таким образом, проведенное выше рассмотрение показывает, что нагружение связей в вершинах микротрещин в области  $p/p_s > 0.001$  происходит в присутствии молекул  $H_2O$ , взаимодействующих с координационно-ненасыщенными центрами поверхности, которыми могут быть нарушенные связи  $O_2$  с Si, Al, В.

Такого рода взаимодействие сопровождается значительным тепловым эффектом  $q \approx 18\text{--}20$  ккал/моль (см. рис. 3, кривая 2). Этой энергии недостаточно для разрыва связи типа Si–O, находящейся в ненапряженном состоянии (необходимо более 100 ккал/моль [22]); однако, известно, что при наличии механического напряжения энергия разрыва связи существенно снижается. Так, в работах [23], посвященных изучению зависимости прочности от времени нагружения, была вычислена энергия активации  $U$  “коррозии под на-

пряжением”, равная 18.8 ккал/моль. Эта величина была подтверждена в работе [24], где из большого статистического материала было получено значение  $U = 19.5 \pm 0.7$  ккал/моль. Сопоставление приведенной выше величины  $q$  с экспериментальными значениями  $U$  подтверждает высказанное выше предположение о том, что причиной падения прочности стекла в диапазоне  $0.001 < p/p_s < 0.03$  является, по-видимому, взаимодействие подвижных молекул  $H_2O$  с координационно-ненасыщенными центрами новой поверхности, образовавшейся в результате приложения нагрузки. Энергия  $q$ , выделяющаяся при таком взаимодействии, достаточна для разрыва напряженной связи в вершине трещины, что обеспечивает дальнейшее распространение трещины вплоть до разрушения.

Предложенный выше механизм снижения прочности под действием паров воды, а также выводы о структуре поверхности СВ, позволяют успешно объяснить такие известные явления, как зависимость прочности стекла от времени нагружения, от температуры испытаний, а также высокую специфичность разупрочняющего действия влаги.

В работе [4] было показано, что молекулы органических веществ, таких как ацетонитрил ( $CH_3CN$ ), метилэтилкетон ( $CH_3COC_2H_5$ ), имеющих дипольные моменты  $\mu = 3.94$  и  $2.77$  D соответственно, существенно превышающие значения  $\mu$  для воды (1.84 D), тем не менее, не оказывают заметного разупрочняющего действия на стекло. Нами также была измерена прочность СВ в атмосфере He, Ar,  $N_2$ ,  $O_2$  и  $CO_2$ . В этих экспериментах максимальное снижение величины  $B$  составило всего лишь  $\sim 6\%$ .

Выше было показано, что поверхность, доступная молекулам  $H_2O$ , существенно превышает значения  $S_{BЭГ}^{N_2}$  вследствие существования ультрамикротрещин, размеры которых меньше диаметра молекулы азота. В подобного рода поры могут проникать также молекулы гелия, водорода и, возможно, кислорода. Однако указанные молекулы не могут оказать существенного влияния на прочность связи в вершине микротрещин, так как они не имеют дипольного момента и не способны к донорно-акцепторному взаимодействию (при низких температурах). Примененные же в работе [4] поверхностно-активные вещества, обладающие большим дипольным моментом, имеют, как известно, крупные молекулы (4–6 Å), для которых как и для азота, узкие вершины поверхностных микротрещин недоступны.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1) Основное снижение прочности силикатных стекол наблюдается при весьма малых относительных давлениях паров воды ( $p/p_s < 0.03$ ).



2) Снижение свободной поверхностной энергии стекла под влиянием адсорбционной фазы может объяснить лишь малую долю общей потери прочности (при  $p/p_s > 0.35$ ).

3) Главной причиной снижения прочности стекла при малых парциальных давлениях водяного пара является хемосорбция подвижных молекул воды на координационно-ненасыщенных центрах новой поверхности стекла, образующейся в процессе испытания образца, приводящая к разрыву напряженных связей в вершинах микротрещин.

Таким образом, проведенное выше обсуждение показывает, что эффект Ребиндера в рассмотренном случае алюмоборосиликатного стекловолокна имеет два различных механизма, которые реализуются в разных областях концентраций воды в атмосфере испытания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прочность стекла. Сб. статей. М.: Мир, 1969.
2. Асланова М.С. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 95. С. 1215.
3. Бартнев Г.М., Разумовская И.В. // Там же. 1963. Т. 150. С. 784.
4. Берштейн В.А., Шамрей Л.М. // ФТТ. 1970. Т. 12. С. 196.
5. Schoening F.R.L. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 10. P. 1779.
6. Hiller K.H. // Ibid. 1964. V. 35. № 5. P. 1622.
7. Пух В.П. Прочность листового силикатного стекла: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1968.
8. Pierce C. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 10. P. 3673.
9. Квливидзе В.И., Иевская Н.М., Егорова Т.С. и др. // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. № 1. С. 91.
10. Zhuravlev L.T. // Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 1993. V. 74. P. 71.
11. Жданов С.П. // Докл. АН СССР. 1949. Т. 68. № 1. С. 99.
12. Loeb L.B. // The kinetic theory of gases. 1961. № 1. P. 643.
13. Берденников В.П. // Журн. физ. химии. 1934. Т. 5. № 2-3. С. 358.
14. Kenneth B., McAffe J. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 2. P. 218.
15. Shartsis L., Spinner S. // J. Res. Natl. Bur. Std. 1952. V. 46. P. 385.
16. Панасюк В.В., Ковчик С.Е. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146. № 1. С. 82.
17. Йетс Д. Катализ. Новые физические методы исследования. М.: Мир, 1964. С. 253.
18. Киселев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970.
19. Thiel P.A., Madey T.E. // Surf. Sci. Rep. 1987. V. 7. P. 211.
20. Antonini J.F., Hochstrasser G. // Verres et refract. 1969. V. 23. № 2. P. 169.
21. Егорова Т.С., Зарифьянц Ю.А., Киселев В.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 7. С. 1458.
22. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергия разрыва химических связей. М.: Наука, 1962.
23. Charles R. // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 1552.
24. Видерхорн С. // Чувствительность механических свойств к действию среды. М.: Мир, 1969. С. 309.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ ЦИНКА И КАДМИЯ  
ЭФИРАМИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 1999 г. Н. А. Багровская\*, Т. Е. Никифорова\*\*, В. А. Козлов\*\*

\* Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

\*\* Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 14.07.98 г.

Исследовано сорбционное равновесие при адсорбции ионов переходных металлов эфиروцеллюлозными полимерами из водно-спиртовых растворов электролитов в статических условиях.

Структурные аналоги целлюлоз составляют группу полимерных материалов, интенсивно изучающихся как перспективные сорбенты ионов металлов из водных растворов солей. Интерес к этой группе полимеров обусловлен поиском новых сорбентов на основе доступного природного сырья с целью создания экологически чистых и энергоресурсосберегающих технологий. Перспективным является использование препаратов на основе целлюлозы в медицинских целях в качестве энтеросорбентов для выведения катионов токсичных металлов и регулирования содержания различных микроэлементов в организме человека.

К настоящему времени в литературе представлен большой по объему экспериментальный материал по сорбции ионов металлов целлюлозосодержащими полимерами из водных растворов их солей [1–7]. Однако эти исследования не имеют систематического характера и содержат противоречивые выводы о механизме сорбционного взаимодействия полимера с металлом. Среди возможных механизмов связывания ионов металлов целлюлозосодержащими материалами указываются: ионный обмен с участием групп  $-\text{COOH}$  [1] и  $-\text{OH}$  [2]; комплексообразование с участием групп  $-\text{OH}$  [3] и  $-\text{CO}$  [4]; ионный обмен и комплексообразование для групп  $-\text{COOH}$  [4] и  $-\text{OPO}_3\text{H}_2$  [5]. Металл при взаимодействии с активными центрами полимера может быть в форме несольватированного [6] или гидратированного катиона [7]. Наиболее полно изучены сорбционные свойства набухающих в воде натрийкарбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) [8]. В работе [3] отмечается сорбционная способность к ионам трехвалентного железа ненабухающего полимера триацетатцеллюлозы (ТАЦ). Данные о сорбции ионов переходных металлов на полимерах оксиэтил- (ОЭЦ) и этилцеллюлозы (ЭЦ) в литературе отсутствуют.

Цель данной работы – изучение сорбционных свойств набухающих (NaКМЦ и ОЭЦ) и ненабухающих (ЭЦ и ТАЦ) эфиров целлюлозы по отношению к ионам переходных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбцию ионов металлов проводили в статических условиях из водно-спиртовых растворов солей в присутствии фонового электролита при 283–323 К. В качестве сорбентов использовали следующие промышленные образцы эфируцеллюлозных материалов: NaКМЦ, ОЭЦ, ЭЦ и ТАЦ. Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески ( $m$ ) полимера по 0.1 г и заливали их 10 мл ( $V$ ) модельного раствора с постоянными концентрациями NaCl (0.1 моль/л) и изопропанола (1.5 моль/л), но с различной начальной концентрацией ( $c_0$ ) ионов цинка или кадмия (0.250–0.005 моль/л). При достижении сорбционного равновесия раствор отделяли от полимера фильтрованием или центрифугированием и определяли в нем равновесную концентрацию ионов металлов ( $c_p$ ) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе “Сатурн” (г. Сумы).

Сорбционную способность полимеров оценивали по величине сорбционной емкости

$$A = (c_0 - c_p)V/m$$

и коэффициента распределения  $K_d$  ионов металлов между сорбентом и раствором

$$K_d = A/c_p.$$

Для оценки термодинамических характеристик сорбции ионов цинка и кадмия оксиэтилцеллюлозой изотермы сорбции определяли при 283–323 К. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора [9]. Серию пробирок с навесками полимера по 0.1 г заливали 10 мл модельного раствора вода–сульфат цинка

или кадмия ( $1.5 \times 10^{-4}$  моль/л) – изопропанол (1.5 моль/л) – хлорид натрия (0.1 моль/л) и выдерживали от 30 с до 1 суток при перемешивании и термостатировании (283–323 К). Через определенные промежутки времени растворы отфильтровывали и в фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов металлов.

Образцы сорбентов для ИК-спектрометрических исследований формовали в виде пленок из водных растворов для ОЭЦ и NaKMЦ и из растворов ТАЦ в трифторуксусной кислоте. Пленки анализировали методом нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) до и после сорбции ионов металлов из растворов. ИК-спектры регистрировали при помощи спектрофотометра SPECORD M80 ("Carl Zeiss", Йена, Германия) в интервале  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показали кинетические исследования, время достижения равновесия при извлечении ионов цинка и кадмия определяется, главным образом, природой полимерного сорбента. При использовании NaKMЦ и ОЭЦ равновесие в распределении ионов металла между раствором и полимером устанавливается за 10–15 мин, на ЭЦ и ТАЦ – за ~2 ч (рис. 1).

Различия в скорости сорбции ионов металлов на исследуемых материалах объясняется, на наш взгляд, различным типом и соотношением функ-

циональных групп, сообщающих полимерам гидрофильные или гидрофобные свойства. Полимеры ОЭЦ и NaKMЦ имеют в своем составе большое количество гидрофильных групп (–ОН, –СООН, –ОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>ОН), что обуславливает высокую набухаемость сорбента. В структуре ЭЦ и ТАЦ содержится много гидрофобных групп (–ОСОСН<sub>3</sub> и –ОС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>) и мало гидрофильных, поэтому образцы практически не набухают в водных растворах. В результате при использовании гидрофильного сорбента увеличивается доступность функциональных групп для адсорбции гидратированных ионов металла, и время процесса сокращается.

Сорбируемость ионов на набухающих полимерах ОЭЦ и KMЦ значительно выше, чем на ненабухающих ТАЦ и ЭЦ (табл. 1). Коэффициенты распределения ионов цинка между полимерами ОЭЦ и ТАЦ и раствором составили 1250 и 175 л/кг соответственно при pH 6. На рис. 2, 3 приведены изотермы сорбции ионов цинка и кадмия на полимерах ОЭЦ, NaKMЦ, ЭЦ и ТАЦ из водно-спиртовых растворов их солей. Выпуклый характер изотерм сорбции формально соответствует типу изотермы Ленгмюра:

$$A = A_{\text{пр}} K c_p / (K c_p + 1), \quad (1)$$

где  $c_p$  – равновесная концентрация ионов металлов в растворе,  $A_{\text{пр}}$  – предельная или максимальная сорбционная емкость полимера по данному металлу,  $K$  – концентрационная константа, характеризующая интенсивность сорбции.

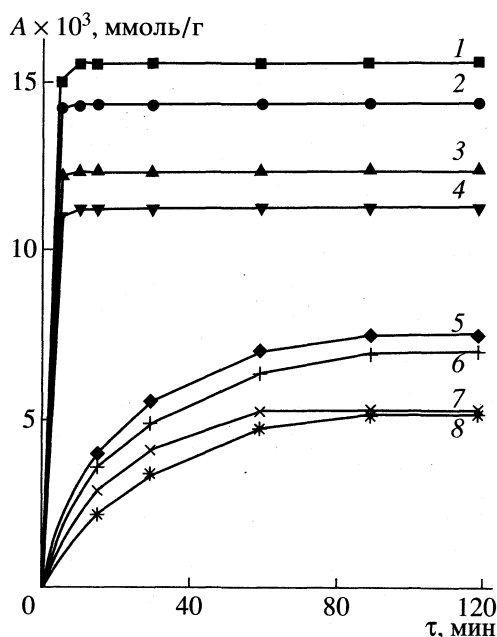


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции на ОЭЦ (1, 2), NaKMЦ (3, 4), ЭЦ (5, 6) и ТАЦ (7, 8) ионов  $\text{Zn}^{2+}$  (1, 3, 5, 7) и  $\text{Cd}^{2+}$  (2, 4, 6, 8) соответственно из водно-спиртовых растворов солей.

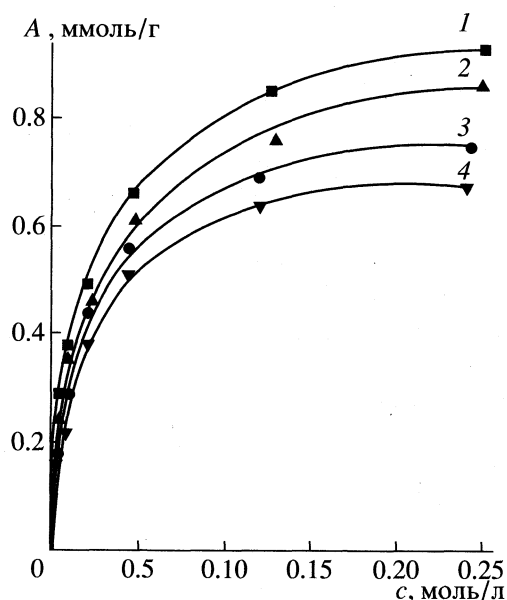


Рис. 2. Изотермы сорбции цинка (1, 2) и кадмия (3, 4) из водно-спиртовых растворов солей на ОЭЦ (1, 3) и NaKMЦ (2, 4).

**Таблица 1.** Влияние природы полимера на сорбционную способность по отношению к ионам  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ 

Полимер	$\eta$	$\beta$	Эфирный остаток	$K_d$ , л/кг		$\alpha$ , %	
				$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$
ОЭЦ	250–270	0.79	$OCH_2CH_2OH$	1250	900	92.6	90.0
NaКМЦ	400	0.75	$OCH_2COONa$	1030	705	91.2	88.2
ЭЦ	230–250	2.50	$OC_2H_5$	220	165	68.0	62.3
ТАЦ	200–220	2.90	$OSOCH_3$	175	122	63.0	55.6

Обозначения.  $\eta$  – степень полимеризации;  $\beta$  – степень замещения,  $\alpha$  – степень извлечения.

**Таблица 2.** Константы в уравнении Ленгмюра

Полимер	$Zn^{2+}$		$Cd^{2+}$		$\Omega$ , м <sup>2</sup> /г	
	$A_{пр}$ , ммоль/г	$K$ , л/моль	$A_{пр}$ , ммоль/г	$K$ , л/моль	$Me^{2+}$	$Me^{2+} \cdot 2H_2O$
ОЭЦ	0.95	87	0.77	84	13.4	235.1
NaКМЦ	0.90	74	0.70	71	12.3	218.5
ЭЦ	0.57	44	0.51	43	8.5	147.9
ТАЦ	0.45	37	0.42	34	6.9	119.3

Представление экспериментальных данных в координатах  $c_p/A_{пр} - c_p$  позволило определить сорбционные характеристики исследуемых полимеров (табл. 2). Как следует из приведенных в табл. 2 данных, максимальную сорбционную емкость по отношению к ионам цинка и кадмия и константу  $K$  имеют водорастворимые полимеры ОЭЦ и ТАЦ.

При концентрации соли металла менее  $5 \times 10^{-3}$  моль/л ионы цинка и кадмия поглощаются

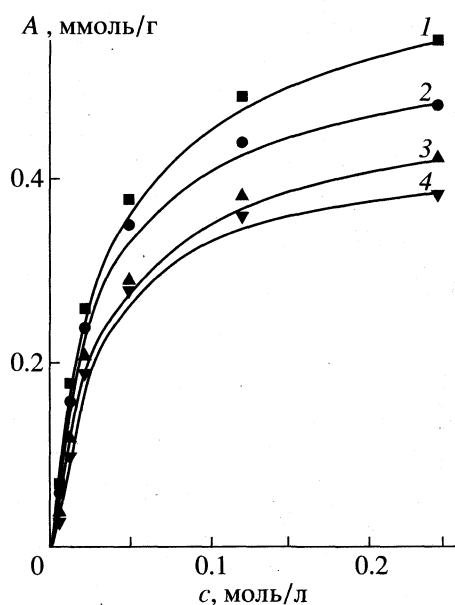
сорбентами на ~90%, поэтому исследуемые полимеры можно использовать для извлечения металлов из разбавленных растворов их солей.

Согласно теории Ленгмюра, на поверхности целлюлозных сорбентов образуется мономолекулярный слой сорбата. Общая удельная поверхность полимеров для гидратированных и негидратированных форм сорбируемого материала была оценена по уравнению

$$\Omega = A_{пр} \omega N_A, \quad (2)$$

где  $\omega$  – площадь, экранируемая на поверхности одним ионом и вычисленная по величинам ионных радиусов [10],  $N_A$  – число Авогадро. При допущении, что ионы цинка и кадмия сорбируются в форме  $Me^{2+} \cdot 2H_2O$ , а молекула воды имеет форму шара с диаметром 2.90 Å [11], вычисленные значения удельной поверхности полимеров составили для ОЭЦ, NaКМЦ, ЭЦ и ТАЦ соответственно 235, 218, 148 и 120 м<sup>2</sup>/г. Найденные площади внутренних поверхностей набухающих целлюлозных полимеров хорошо согласуются с литературными данными об удельной внутренней поверхности различных набухших в воде целлюлоз, равной в среднем 200 м<sup>2</sup>/г [12], и соответствуют мономолекулярному характеру сорбции в исследованной области концентраций металлов.

На примере ОЭЦ была изучена сорбционная способность целлюлозосодержащих полимеров к ионам различных металлов (табл. 3). Из данных табл. 3 следует, что эффективность сорбции определяется не только природой полимера, но и природой катиона – зависит от величины его радиуса, состояния металла в растворе (энергии



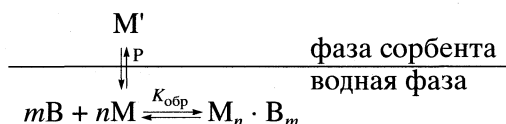
**Рис. 3.** Изотермы сорбции цинка (1, 2) и кадмия (3, 4) из водно-спиртовых растворов солей на ЭЦ (1, 3) и ТАЦ (2, 4).

сольватации), энергии взаимодействия с сорбционными центрами полимера и т.д.

Для выяснения характера взаимодействия ионов цинка с эфирами целлюлозы были изучены колебательные спектры (ИК) исходных образцов полимеров, насыщенных сорбатом.

Производные целлюлозы представляют собой полидентатные лиганды, содержащие несколько функциональных групп, обладающих донорными свойствами (C=O, C—O—C, OH). В ИК-спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей C=O (1740), C—O—C (1380, 1255), OH (1060). При анализе ИК-спектров образцов NaКМЦ, ОЭЦ, ТАЦ и ЭЦ, насыщенных ионами цинка, обнаружено, что полосы валентных колебаний связей функциональных групп не изменяют своего положения или смещаются в сторону высоких частот на 10–15 см<sup>-1</sup> относительно полос в спектре исходных материалов. При этом наблюдается сужение полос и значительное падение ее интенсивности. Эти спектральные данные свидетельствуют об участии групп C=O, C—O—C, OH в комплексообразовании по типу водородных связей.

В настоящей работе предпринята попытка представить модель сорбции. Выпуклый характер изотерм сорбции свидетельствует о существовании в водной фазе различных типов комплексов — ион-молекулярных или межионных. Используя закон действия масс, процесс распределения ионов металлов в системе водно-спиртовой раствор-полимер можно представить схемой:



где M и M' — ион металла соответственно в водной фазе и в фазе сорбента, B — лиганд.

Версия об образовании межионных ассоциатов катионами металлов оказалась несостоятельной, поэтому было предположено образование комплексов ионов металлов с нуклеофильными частицами SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>. Константа образования комплекса M<sub>n</sub> · B<sub>m</sub>, коэффициент и константа распределения сорбируемого иона M в данном случае выражаются следующими уравнениями

$$K_{обр} = [M_n \cdot B_m] / [M]^n [B]^m, \quad (3)$$

$$K_d = [M'] / ([M] + [M_n \cdot B_m]), \quad (4)$$

$$P_0 = [M'] / [M]. \quad (5)$$

В уравнение (4) подставим значение [M<sub>n</sub> · B<sub>m</sub>] из (3) и после преобразований с учетом (5) получим при n = 1:

$$K_d = P_0 / (1 + K_{обр} [B]^m). \quad (6)$$

Таблица 3. Влияние природы катиона на сорбционную емкость ОЭЦ

Ион	r, Å	A × 10 <sup>6</sup> , моль/г	K <sub>d</sub> , л/кг
Fe <sup>3+</sup>	0.67	96.8	1800
Fe <sup>2+</sup>	0.80	93.9	1400
Zn <sup>2+</sup>	0.83	91.8	1250
Cd <sup>2+</sup>	0.99	84.5	900
Ni <sup>2+</sup>	0.74	37.5	173

После логарифмирования имеем

$$\lg [(P_0 - K_d) / K_d] = \lg K_{обр} + m \lg [B]. \quad (7)$$

Модель была применена для описания сорбции ионов цинка на ОЭЦ. Константа распределения P<sub>0</sub> = 1740 л/кг определена экстраполяцией прямой в координатах K<sub>d</sub>—[M] на значение [M] = 0. Предполагая, что в уравнении (7) концентрация нуклеофильных частиц [B] в водной фазе равна начальной концентрации (c<sub>0</sub>) ионов металла M и графически решая уравнение (7), мы определили степень ассоциации комплекса m = 1 и константу его образования K<sub>обр</sub> = 10<sup>3</sup> (рис. 4). Порядок величины константы согласуется с данными о константах образования сольваток комплексов в водно-органических растворителях [13].

Исследование влияния температуры на сорбционное равновесие показало, что процесс сорбции ионов цинка на ОЭЦ идет с поглощением тепла, однако, константа распределения возрастает незначительно в интервале 283–323 К. Расчетное значение стандартной энтальпии процесса

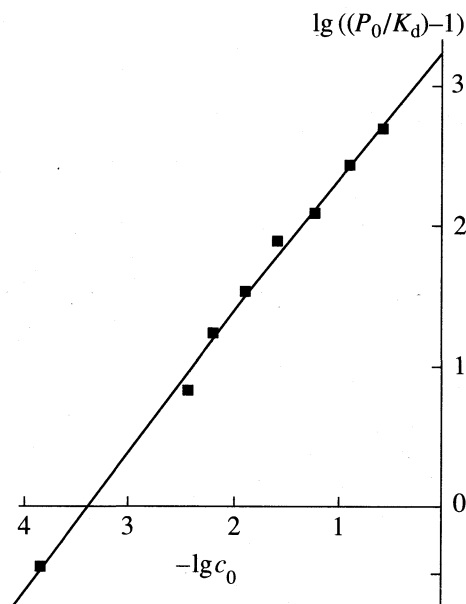


Рис. 4. Графическое определение величин K<sub>обр</sub> и m в уравнении (7).

сорбции составило  $\Delta H_0 = 0.6$  кДж/моль, что соизмеримо с величиной энергии образования водородной связи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herrington T.M., Midmore B.R.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1984. V. 80. № 6. P. 1525.
2. *Burba P., Willmer P.G.* // Talanta. 1983. V. 30. № 5. P. 381.
3. *Еременко И.Л., Кулов Н.Н., Новотворцев В.М. и др.* // Теор. основы хим. технологии. 1990. Т. 24. № 4. С. 462.
4. *Shukla S.R., Sakhardande V.D.* // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 41. № 11. P. 903.
5. *Ермоленко И.Н., Савериков Е.В., Назарова Т.Л. и др.* // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 9. С. 2053.
6. *Lawton J.B., Phillips G.O.* // Text. Res. J. 1975. V. 45. № 1. P. 4.
7. *Грунин Ю.Б., Иванова В.Л.* // Бум. пром-сть. 1985. № 2. С. 10.
8. *Телегин Ф.Ю., Багровская Н.А., Шорманов А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1455.
9. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия. 1979. С. 97–99.
10. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.
11. *Крестов Г.А.* Теоретические основы неорганической химии. М.: Высш. школа, 1982. 295 с.
12. *Никитин Н.И.* Химия древесины и целлюлозы. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 712 с.
13. *Sawada K., Tanaka M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. № 7. P. 2455.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 669.094.28:546.786:548.517

### ФОРМИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОЛЬФРАМА ИЗ СМЕСИ $WF_6-H_2$

© 1999 г. Ю. В. Лахоткин

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 07.07.98 г.

Изучена равновесная адсорбция газообразных компонентов при кристаллизации вольфрама на гранях (100) и (110) вольфрама из смеси его гексафторида и водорода. Представлены температурные зависимости констант равновесия адсорбции. Рассчитана степень заполнения поверхности компонентами системы W–F–H на гранях (100) и (110) вольфрама в зависимости от температуры, давления и состава газовой смеси с учетом сильных латеральных взаимодействий.

Исследованию процесса роста вольфрама из газообразной смеси гексафторида вольфрама с водородом посвящено много работ. Однако вопросы химической кристаллизации металла из галогенидных сред, в частности вольфрама, до сих пор остаются невыясненными. Химическая кристаллизация из газовой фазы, как известно, осуществляется через адсорбционный слой. Межатомные взаимодействия и структурные особенности адсорбционного слоя определяют кинетику роста и качество растущих слоев.

В работах [1, 2] считалось, что адсорбционный слой при кристаллизации вольфрама состоит только из атомов водорода или он совсем не образуется. В [3] отмечено адсорбционное ингибирование роста вольфрама за счет фтористого водорода, выделяющегося в результате гетерогенной реакции. Подробный анализ адсорбционного состояния ростовой поверхности вольфрама представлен в [4]. Наши экспериментальные исследования показали, что адсорбционный слой, возникший в процессе кристаллизации вольфрама, является многокомпонентной системой, содержащей низшие фториды вольфрама ( $WF_5$ ,  $WF_4$ ,  $W_2F_8$ ) и фтор. Тем не менее, экспериментальные возможности примененного метода ИК-спектроскопии не позволяют досконально изучить адсорбционное состояние. Теоретический подход дополняет экспериментальные исследования и позволяет провести систематический анализ структурных и энергетических характеристик частиц, адсорбированных на гранях растущего кристалла вольфрама.

В данной работе приведены результаты расчета адсорбции компонентов системы W–F–H на гранях (100) и (110) вольфрама. Ориентация подложек выбрана не случайно, поскольку в широкой области параметров процесса грань (100) растет с максимальной скоростью, а грань (110) – с минимальной.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДСОРБЦИИ

Для описания адсорбционных взаимодействий предложены различные модели, например, кластерное приближение [5]. Согласно этому приближению, адсорбированная молекула рассматривается вместе с ближайшими атомами подложки в виде кластера, в котором оборванные связи насыщаются псевдоатомами, в частности атомами водорода. Многокомпонентную взаимосвязанную адсорбционную систему более целесообразно описывать схемой, предложенной в [6, 7]. Равновесный состав адсорбированного слоя, согласно этой схеме, рассчитывается по изотерме Ленгмюра, где теплота адсорбции определялась с учетом латерального взаимодействия компонентов в слое по формуле

$$E_i = E_i^0 + \sum_{j=1} (E_{ij}\theta_j),$$

где  $E_i^0$  – теплота адсорбции изолированной молекулы,  $E_{ij}$  – энергия латерального взаимодействия между адсорбированными молекулами при  $\theta = 1$  ( $\theta$  – степень заполнения поверхности).

В системе W–F–H присутствуют 15 газообразных компонентов. Подробные термодинамические характеристики водорода, фтора, мономерных фторидов и их олигомеров представлены в [8, 9]. Необходимо подчеркнуть, что связь в олигомерах осуществляется через фторные мостики, а не через связь металл–металл, как указано в [4]. В работе [10] показано, что циклические олигомеры (тримеры) с одиночными мостиковыми связями  $M-F-M$  энергетически более устойчивы, чем димеры с напряженными двойными связями  $M \begin{smallmatrix} F \\ \langle \rangle \end{smallmatrix} M$ .

Константа равновесия адсорбции была вычислена с использованием статистических сумм молекул в состоянии адсорбции и в газовой фазе. Для общности принято, что все компоненты, адсорбированные на поверхности, не имеют поступательных и вращательных степеней свободы. Пренебрегаем также внутренним вращением групп молекул в олигомерах.

В литературе отсутствуют данные о теплотах адсорбции многих компонентов, но их можно оценить с учетом характера взаимодействия компонентов с поверхностью. Теплота адсорбции складывается из трех составляющих: энергий химического, физического и электростатического взаимодействия. Прочная химическая связь образуется в результате адсорбции компонентов с насыщенными валентными связями. Наиболее вероятным состоянием адсорбции низших фторидов является  ${}^2WF_x$ , где верхний индекс свидетельствует о количестве связей с поверхностью. Энергия этой связи равна удвоенной теплоте одиночной фторной мостиковой связи  $W-F-W$  (122.7 кДж/моль). Значения теплоты адсорбции фторидов вольфрама в низших степенях окисления соответствуют экспериментально наблюдаемой сильной хемосорбции их на вольфрамовой подложке. Что касается адсорбции гексафторида вольфрама на вольфраме, то наши экспериментальные данные по исследованию состояния адсорбированных слоев *in situ* свидетельствуют о его слабой хемосорбции. Теплота адсорбции гексафторида вольфрама выбрана для оценки верхней границы термодинамической возможности реакции травления вольфрама гексафторидом вольфрама, которая экспериментально наблюдалась автором настоящей работы.

Адсорбция водорода на различных гранях вольфрама изучена достаточно подробно и показана слабая чувствительность ее к топографии поверхности. Это неудивительно с учетом малых размеров водорода. Так, по данным [11] значения теплоты адсорбции составляют 138–167 кДж/моль. Незначительное различие в теплотах адсорбции водорода на разных гранях вольфрама подтверждается также спектроскопическими данными [12]. Теплота адсорбции водорода на (100)  $W$  составляет 139.2 кДж/моль для мостикового положения атома водорода (между двумя атомами вольфрама) и 114.1 кДж/моль для положения водорода над атомом вольфрама [13].

Энергия химической связи фтора в квадрупольном положении (между четырьмя атомами вольфрама) по экспериментальным данным [14] составляет 466.9 кДж/моль. Для определения энергии химической связи молекул в других адсорбционных состояниях воспользуемся эмпирическими соотношениями, связывающими энергии адсорбции в различных адсорбционных состояниях.

Например, энергия адсорбции в квадрупольном состоянии зависит от энергии адсорбции частицы над атомом:

$$E = 1.7 \times D^\circ,$$

а для адсорбции в мостиковом положении имеем [15]

$$E = 1.5 \times D^\circ.$$

Химической связью насыщенных молекул  $H_2$ ,  $HF$  можно пренебречь.

Для оценки полной теплоты адсорбции помимо химической связи необходимо учитывать энергию сил Ван-дер-Ваальса и сил изображения, хотя они значительно меньше энергии химического взаимодействия. Расчет сил физической адсорбции затруднен отсутствием данных о поляризуемости взаимодействующих молекул. Известно [6], что энергия связи Ван-дер-Ваальса изолированной молекулы с поверхностью не должна превышать половины энергии испарения частиц из излома. Для молекулярных кристаллов эта величина составляет 20–40 кДж/моль. Примем энергию физической адсорбции равной 30 кДж/моль, а для водорода, фтористого водорода и фтора – 5 кДж/моль.

Взаимодействие молекулы с зеркальным отображением ее в металле с учетом ионизации атомов в молекуле определяет электростатическую составляющую теплоты адсорбции. Степень ионизации атомов в молекуле учитывается разностью их электроотрицательностей. По Полингу [16] значения электроотрицательности  $W$  и  $F$  составляют 1.7 и 4 соответственно, а их разности соответствует 73%-ная степень ионности связи  $W-F$ . Для  ${}^2WF_3$ ,  ${}^2WF_4$ ,  ${}^2WF_5$ ,  ${}^1WF_6$ ,  ${}^2W_2F_{10}$ ,  ${}^2W_2F_8$ ,  ${}^1F$  энергии электростатического взаимодействия составляют 9.2, 2.9, 2.1, 0.8, 9.6, 9.5, 8.4 кДж/моль соответственно.

Температурная зависимость константы равновесия адсорбции компонентов с плоскостью (100) вольфрама может быть представлена в виде

$$K_T = K_T^0 \exp[E(\theta)/RT] = AT^\alpha. \quad (1)$$

Параметры этого уравнения представлены в табл. 1 ( $E(\theta)$  – полная энергия;  $E(\theta) = E_{\text{хим}} + E_{\text{В-В}} + E_{\text{эл}}$ ;  $E_{\text{хим}}$  – энергия химической связи,  $E_{\text{В-В}}$  – энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия,  $E_{\text{эл}}$  – энергия электростатического взаимодействия). Рассматриваемая система адсорбентов представляет собой слой сильно взаимодействующих частиц. Поэтому необходимо учитывать латеральные взаимодействия, которые оказывают существенное влияние на равновесие и кинетику поверхностных реакций. Но в большинстве работ по равновесной адсорбции обычно учитывается взаимодействие только соседних частиц, что вносит серьезную ошибку.

В общем случае энергия латеральных взаимодействий складывается из ван-дер-ваальсова, ди-



поль-дипольного взаимодействия, а также прямого взаимодействия адсорбированных частиц через подложку. Грубую оценку величины ван-дер-ваальсова взаимодействия можно сделать, если предположить, что взаимодействие на поверхности имеет те же закономерности, что и в газовой фазе. Учитывая постоянные потенциала Леннарда-Джонса [17], можно вычислить величину этой энергии. Она составляет для фторидов, фтора и водорода 11.3, 1.2 и 0.3 кДж/моль соответственно. Как видно, энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия невелика, быстро убывает с расстоянием и имеет положительное значение в отличие от электростатического взаимодействия.

Диполь-дипольное взаимодействие обладает дальностью действия. Расчет энергий электростатического взаимодействия компонентов, адсорбированных на грани (100) вольфрама с максимальной степенью заполнения проведен до 12 координационной сферы включительно, а для соседей более дальних порядков этот вклад оценен, согласно [6]. Значения энергий этого взаимодействия, вычисленные для ближайших соседей и полной энергии, отличаются более чем на порядок. Энергию непрямого взаимодействия, вызванного возмущением плотности электронов в субстрате при многокомпонентной адсорбции, подсчитать не представляется возможным.

В табл. 2 представлены коэффициенты  $E_{ij}$ , показывающие энергию парных взаимодействий частиц на поверхности (100) вольфрама при условии максимального заполнения поверхности. Видно, что наиболее высокие энергии отталкивания наблюдаются при взаимодействии фтора в состоянии адсорбции над атомом вольфрама. Если же не учитывать дальности действия, а принять во внимание взаимодействие между ближайшими частицами, то эта энергия будет в ~5 раз меньше (111.2 кДж/моль). Латеральное взаимодействие атомов фтора в состояниях  $^2F$  и  $^4F$  экранируется рельефом поверхности (100), и их энергии снижаются. Энергии отталкивания фторидов друг от друга и от фтора существенно ниже, а энергия взаимодействия фтора с водородом в различных

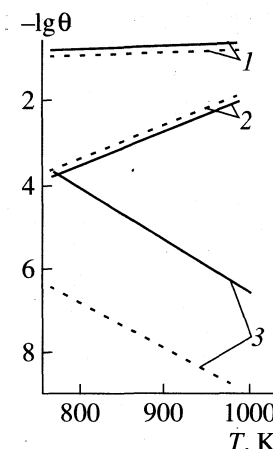


Рис. 1. Влияние температуры на степень заполнения поверхности (100) W (сплошные линии) и (110) W (пунктирные линии) компонентами  $^2F$  (1),  $^2W_2F_8$  (2) и  $^2H$  (3).

адсорбционных состояниях еще ниже и, более того, меняет знак на противоположный.

Как известно, адсорбционная способность грани (110) значительно ниже, чем других. Например, энергия связи адсорбированного атома вольфрама на (100) составляет 773, а на (110) – 627 кДж/моль [18]. Аналогичная картина, видимо, будет наблюдаться для хемосорбции фтора и фторидов. Поэтому учтем снижение химической составляющей теплоты адсорбции фтора и фторидов, а теплоту адсорбции водорода оставим неизменной. Ретикулярная плотность грани (110) W – наивысшая, поэтому следует ожидать значительно больших энергий латерального взаимодействия. Коэффициенты  $E_{ij}$  для грани (110) определялись тем же способом, что и на грани (100). Результаты расчета показали повышение энергии латерального взаимодействия адсорбированных частиц на (110) в среднем в 1.5 раза по сравнению с плоскостью (100).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из всего многообразия адсорбционных положений и компонентов для простоты расчета были

Таблица 1. Параметры уравнения (1)

Компонент	$E_{хим}$	$E(\theta)$	$K_{298}^\circ \times 10^8$	A	-α	Компонент	$E_{хим}$	$E(\theta)$	$K_{298}^\circ \times 10^{15}$	A	-α
	кДж/моль						кДж/моль				
$^1H$	109.9	114.1	830	0.29027	1.837	$^1WF_6$	68.7	102.0	1000	0.0071	3.981
$^2H$	135.0	139.2	840	0.18536	1.756	$^2WF_5$	245.4	280.9	91	0.0007	3.996
$^1F$	274.6	287.2	28	0.00002	0.750	$^2WF_4$	245.4	281.7	280	0.0021	3.990
$^2F$	412.1	424.7	12	0.00005	1.052	$^2WF_3$	245.4	288.0	110	0.0008	3.992
$^4F$	466.9	479.4	10	0.00042	1.458	$^2W_2F_8$	245.4	288.4	13	0.000105	4.003
						$^2W_2F_{10}$	245.4	288.8	1.8	0.00339	4.96

**Таблица 2.** Энергии ( $-E_{ij}$ , кДж/моль) парных латеральных взаимодействий компонентов в системе W–F–H на поверхности (100) W при  $\theta = 1$

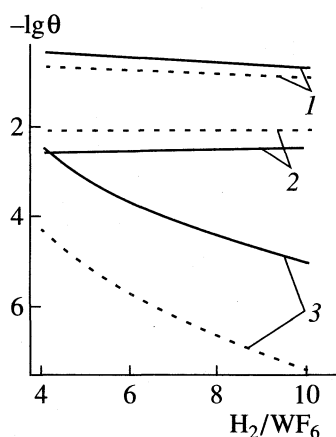
Компонент	<sup>1</sup> H	<sup>2</sup> H	<sup>1</sup> F	<sup>2</sup> F	<sup>4</sup> F	<sup>1</sup> WF <sub>6</sub>	<sup>2</sup> WF <sub>5</sub>	<sup>2</sup> WF <sub>4</sub>	<sup>2</sup> WF <sub>3</sub>	<sup>2</sup> W <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	<sup>2</sup> W <sub>2</sub> F <sub>10</sub>
<sup>1</sup> H	0	0	-2.9	-2.1	-1.7	0	0	0	0	0	0
<sup>2</sup> H	0	0	-2.1	-1.3	-1.3	0	0	0	0	0	0
<sup>1</sup> F	-2.9	-2.1	549.3	457.7	435.5	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7
<sup>2</sup> F	-2.1	-1.3	457.7	365.8	344.4	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3
<sup>4</sup> F	-1.7	-1.3	435.5	344.4	323.1	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9
<sup>1</sup> WF <sub>6</sub>	0	0	21.7	21.3	20.9	18.0	39.7	54.3	131.2	65.6	50.0
<sup>2</sup> WF <sub>5</sub>	0	0	21.7	21.3	20.9	39.7	61.9	76.5	153.0	87.8	73.2
<sup>2</sup> WF <sub>4</sub>	0	0	21.7	21.3	20.9	54.3	76.5	91.1	167.6	102.4	87.8
<sup>2</sup> WF <sub>3</sub>	0	0	21.7	21.3	20.9	131.2	153.0	167.6	244.5	178.9	164.3
<sup>2</sup> W <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	0	0	21.7	21.3	20.9	65.6	87.8	102.4	178.9	190.2	182.9
<sup>2</sup> W <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	0	0	21.7	21.3	20.9	50.0	73.2	87.8	164.3	182.9	175.6

выбраны <sup>1</sup>H, <sup>2</sup>F, <sup>2</sup>W<sub>2</sub>F<sub>8</sub>, которые играют основную роль в процессе химических гетерогенных превращений при кристаллизации вольфрама. Расчет проведен по специальной программе, основанной на методе итераций. Парциальные давления газообразных компонентов реакционной смеси определяли из условия термодинамического равновесия, используя данные [8, 9].

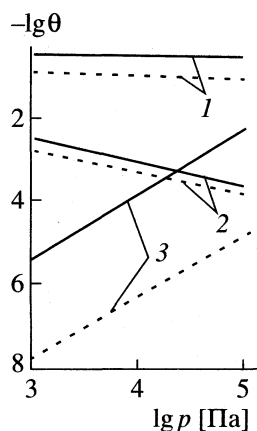
На рис. 1–3 представлены зависимости степени заполнения поверхностей (100) и (110) вольфрама компонентами <sup>2</sup>F, <sup>2</sup>W<sub>2</sub>F<sub>8</sub> и <sup>1</sup>H от температуры подложки, исходного начального соотношения H<sub>2</sub>/WF<sub>6</sub> и общего давления в системе, находящейся в равновесии с подложкой. На этих рисунках не показаны зависимости, относящиеся к адсорбции H<sub>2</sub> и HF, которые по формальным причинам приняты во внимание, но реально на поверхности не присутствуют. Как видно из представленных графиков, степень заполнения по-

верхностей (100) и (110) компонентом <sup>2</sup>F не зависит от условий эксперимента, и поверхности насыщены элементарным фтором. С повышением температуры наблюдаются увеличение степени заполнения фторидным комплексом и снижение степени заполнения водородом. Несмотря на резкое увеличение парциального давления атомарного водорода в газовой фазе при возрастании температуры, основную роль играет адсорбционное поведение фтора. Повышение общего давления и соотношения исходной смеси (WF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>) вызывает более высокое заполнение поверхности фторидами. Эти данные необходимо анализировать с учетом немонотонного изменения парциального давления компонентов газовой фазы в выбранном температурном интервале [19].

Сравнивая соотношения адсорбированных частиц на гранях (100) и (110), можно сделать вывод о том, что хемосорбированный слой на (100) бо-



**Рис. 2.** Зависимости от состава газовой смеси степени заполнения поверхностей (100) и (110) вольфрама; обозначения см. рис. 1.



**Рис. 3.** Влияние общего давления газовой смеси на степень заполнения поверхностей (100) и (110) вольфрама; обозначения см. рис. 1.

лее плотный, чем на (110). Содержание фтора на (100) в несколько раз, а фторидов на  $\sim 2.5$  порядка выше, чем на (110). Хемосорбция водорода выявляет обратную тенденцию. Эти закономерности показывают, что химические превращения смеси фторидов с водородом существенно различаются в зависимости от кристаллографического направления той плоскости, на которой они протекают.

Равновесие растущей поверхности с парогазовой средой возникает, когда процесс химического газофазного осаждения контролирует массоперенос реагентов к поверхности или отвод газообразных продуктов от нее. В случае осаждения вольфрама – это диффузия  $WF_6$  к подложке или стефановская диффузия низших фторидов и фтористого водорода от нее. Эти режимы довольно часто применяются в практической работе, например, при получении тонкодисперсного порошка.

Настоящая работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33408а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федосеев Д.В., Чужко Р.К., Гривцов А.Г. Гетерогенная кристаллизация из газовой фазы. М.: Наука, 1978. 100 с.
2. Королев Ю.М. // Физика и химия обраб. материалов. 1979. № 3. С. 89.
3. Красовский А.И., Чужко Р.К., Трегулов В.Р., Балаховский О.А. Фторидный процесс получения вольфрама. Физико-химические основы. Свойства металла. М.: Наука, 1981. 260 с.
4. Arara R., Pollard R. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. № 5. P. 1523.
5. Жидомиров Г.М., Шлюгер А.Л., Канторович Л.Н. Современные проблемы квантовой химии. Л.: Наука, 1987. С. 224–281.
6. Чернов А.А., Папков Н.С. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 5. С. 1083.
7. Чернов А.А., Рузайкин М.П. Рост кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 20–27.
8. Маландин М.Б., Лахоткин Ю.В., Кузьмин В.П. и др. Применение интерполяционных методов для оценки термодинамических констант соединений  $d$ -переходных металлов 5–7 групп со фтором. М., 1987. 15 с. – Деп. в ВИНТИ. 10.09.87, № 6638.
9. Термические константы веществ. Спр. в 10 т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962–1981.
10. Первов В.С., Фалькенгоф А.Т., Муравьев Э.Н. // Коорд. химия. 1978. Т. 4. № 12. С. 1828.
11. Domke M., Jahnig G., Drechsler M. // Surf. Sci. 1974. V. 42. № 2. P. 389.
12. Jayasooriya U.A., Chesters M.A., Howard M.W. et al. // Ibid. 1980. V. 93. № 2/3. P. 526.
13. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл–газ/ Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 539 с.
14. Bolbach C., Blais J.C. // Surf. Sci. 1984. V. 137. № 1. P. 327.
15. Shustorovich E. // Surf. Sci Rep. 1986. № 6. P. 1.
16. Полинг Л. Общая химия / Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 846 с.
17. Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, 1988. 319 с.
18. Plummer E.W., Rhodin T.N. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 8. P. 3479.
19. Lakhotkin Yu.V. // J. Phys. 1995. V. 5. P. 199.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 51.543.544:543

**ИЗОСТЕРИЧЕСКИЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ УДЕРЖИВАНИЯ ВОДЫ И ИЗОПРОПАНОЛА  
НА ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНЕ**

© 1999 г. Т. А. Котельникова, Е. П. Агеев

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

Поступила в редакцию 24.04.98 г.

Методом газовой хроматографии определены изотермы сорбции и изостерические характеристики удерживания воды и изопропанола на поливинилтриметилсилане (ПВТМС). Показано, что сорбаты заполняют поверхность пленки полимера неравномерно, с образованием многослойных кластеров. Установлено, что при этом вода взаимодействует с ПВТМС только за счет адсорбционных сил, а изопропанол по мере накопления в местах преимущественной сорбции начинает активно влиять на структуру полимера, формируя транспортные пути.

Для создания высокоэффективных селективно-проницаемых полимерных мембран необходимы сведения о надмолекулярной структуре полимера и механизме взаимодействия с ним веществ-пенетрантов. Косвенные сведения об этом может дать газовая хроматография. Однако при изучении этим методом полимерных материалов часто возникает проблема, связанная с тем, что даже в равновесной области элюативные кривые сорбатов асимметричны и положение их максимума существенно зависит от объема пробы. При планировании хроматографического эксперимента и обработке его данных мы опирались на представления о полимерном материале как сорбенте с высокой степенью химической и геометрической неоднородности поверхности и структуры [1–5]. В зависимости от природы сорбционного центра и сорбата, используемого в качестве “молекулярного зонда”, а также условий опыта реализуется тот или иной механизм взаимодействия: специфическая или неспецифическая адсорбция, диффузия в полости свободного объема или в узкие поры, конденсация в узких порах, растворение в матрице сорбента.

Для конечных величин объема пробы результирующая характеристика удерживания сорбата зависит от степени заполнения им полимера, так как при этом меняется количественный и качественный состав сорбционных фрагментов, с которыми сорбат взаимодействует. Даже для равновесной области процесса это проявляется в асимметрии хроматографического пика и сильной зависимости определяемого по его максимуму времени удерживания от количества введенного в колонку вещества. В таких случаях хроматографические характеристики удерживания традиционно [6, 7] определяют экстраполяцией к нулевому расходу газа-носителя и к нулевому объему

пробы или используют в качестве “молекулярного зонда” индифферентные к природе сорбционного центра вещества, дающие симметричные пики. Такие данные не несут информации о реальном полимере и описывают свойства только самых активных, может быть, дефектных его областей.

Предложенный нами способ [5] определения изостерических характеристик сорбции из результатов равновесного нелинейного хроматографического опыта позволяет получить более полную информацию о полимере как сорбенте и проследить как изменяется состояние системы сорбент–сорбат в зависимости от количества сорбированного вещества.

Объектом исследования служил поливинилтриметилсилан (ПВТМС) – гидрофобный полимер с элементарным фрагментом  $(-\text{CH}_2-\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3-)_n$ . Он широко используется для изготовления газоразделительных мембран [8]. В качестве сорбатов – “молекулярных зондов” использовали воду и изопропанол, поверхностно-инактивное и поверхностно-активное по отношению к ПВТМС соединения. Интерес к системе ПВТМС–изопропанол–вода объясняется тем, что в первапоационном опыте были обнаружены колебания проницаемости и селективности пленки из этого полимера по отношению к разделяемой смеси изопропанола и воды. Механизм автоколебаний и его экспериментальная проверка приведены в [9]. Цель данной работы – определение изостерических хроматографических характеристик удерживания воды и изопропанола на ПВТМС и построение модели порядка формирования путей переноса паров воды и спирта через пленку из этого полимера.

Свойства ПВТМС изучены достаточно хорошо. Исследование рентгеновского рассеяния и

физико-химических свойств образцов, не прошедших механическую и термическую обработку, показало [10], что ПВТМС имеет структуру перепутанных цепей, характерную для аморфных полимеров. Цепи могут быть линейными и разветвленными [11]. Хотя в его структуре, согласно [12], имеют место области с характерным размером 30–60 Å с упорядоченным расположением молекул, его способность к кристаллизации выражена крайне слабо [11]. Плотность образцов ПВТМС составляла 0.84–0.89 г/см<sup>3</sup> [12], что указывает на хорошо развитый свободный объем. Изучение вращательной и поступательной диффузии в ПВТМС нитроксильных радикалов в качестве спиновых зондов [13] показало наличие в структуре полимера областей объемом 100–200 Å<sup>3</sup>. Такая рыхлость структуры полимера определяет высокие значения коэффициентов диффузии и проницаемости низкомолекулярных веществ [14]. Часть полостей, открытых на поверхности, образует тупиковые поры, сохраняющиеся даже при отжиге [15]. Озонирование ПВТМС показало [16], что в нем сохраняются остаточные двойные связи. Таким образом, ПВТМС является носителем достаточно неоднородного сорбционного поля.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследован образец ПВТМС со средней молекулярной массой  $1.5 \times 10^6$  D. Полимер из раствора в *n*-гексане при непрерывном перемешивании и вакуумировании нанесли на инертный носитель с дезактивированной и гидрофобизованной сильным силанизированием поверхностью Inerton Super [17], с размером частиц 0.125–0.160 мм. Количество нанесенной полимерной фазы определяли выжиганием. Приготовлены образцы с содержанием полимера 3.7 и 7.9 мас. %. Этими образцами заполнены стальные спиральные колонки размером 100 × 0.3 и 50 × 0.3 см. В колонке 1 (к1) общее количество полимера составляло 0.18 г при его концентрации 3.7 мас. %. В колонке 2 (к2) общее количество полимера и его концентрация составляли 0.28 г и 7.9 мас. % соответственно. Такие концентрации соответствуют сравнительно тонкой пленке на зерне носителя [18, 19]. По приближенной оценке, которая была сделана с использованием средних величин плотности ПВТМС, удельной поверхности носителя 0.4 м<sup>2</sup>/г [17] и диаметра его зерна, толщина пленки составляла 0.1 (к1) и 0.2 мкм (к2) соответственно. Это устраняет осложнения, связанные с затруднением диффузии сорбата в объем полимера и обеспечивает быстрое установление равновесия. При анализе экспериментальных данных учитывали, что суммарное и удельное значения поверхности пленки ПВТМС для колонки 1 должно быть больше, чем для колонки 2 за счет меньшей толщины слоя полимера

на зерне носителя. Эксперименты проводили на газовом хроматографе "Хром-5" с детектором по теплопроводности. Ток моста составлял 100 мА. Расход газа-носителя (гелия) поддерживали в интервале 2.8–6.0 см<sup>3</sup>/мин. Чувствительность катарометра по воде и изопропанолу, приведенная к степени закругления сигнала в 100 раз и скорости диаграммной ленты 3 см/мин, составляла  $6.29 \times 10^{-6}$  и  $7.76 \times 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup> соответственно.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На обеих колонках при 35°C были записаны элюативные кривые воды и изопропанола для объемов проб (*v*) от 0.05 мкл и более, до достижения переполнения колонки и проскока пробы. Для воды резкое уширение пика и искажение фронтальной ветви, сопровождающие переполнение колонки и проскок, проявлялись значительно раньше, при величинах *v* в несколько раз меньших, чем для изопропанола. Это указывает на то, что сорбционная емкость ПВТМС по изопропанолу превосходит таковую для воды. Пики как воды, так и спирта были размыты, асимметричны, с растянутой тыловой ветвью. Степень размытия пиков и асимметрии менялась с величиной пробы. Размытие количественно оценивали по ширине пика на половине высоты *l*. Значения *l* для воды с ростом *v* меняется в более широком интервале значений, чем для изопропанола, и для колонки 1, более длинной и с большей суммарной поверхностью пленки полимера, несколько выше таковых для колонки 2. Размытие элюативных кривых изопропанола сильнее происходит на колонке 2 с более толстой пленкой ПВТМС (рис. 1). Несмотря на сложность анализа причин размытия элюативных кривых, совершенно очевидно, что в случае воды имеет место корреляция между значениями *l* и величиной поверхности пленки, а для изопропанола – между значениями *l* и толщиной слоя полимера. Это дает основание предположить, что вода сорбируется на поверхности пленки и в доступных для нее полостях объема полимера. Изопропанол взаимодействует со всей массой полимера, и значительное увеличение размытия его пиков с ростом концентрации полимера в наполнителе связано с замедлением кинетики массообмена вследствие большого сопротивления диффузии молекулам спирта.

Во всех опытах значение времени удерживания воды и изопропанола, определяемое по максимуму пика  $t_{\max}$  зависело от объема пробы, что является проявлением неоднородности сорбционного поля полимера. Изостерические значения удерживаемых объемов сорбатов рассчитывали методом, описанным в [5]. Для этого элюативные кривые воды и спирта были приведены к шкале с закруглением в 100 раз, из них составлены спект-

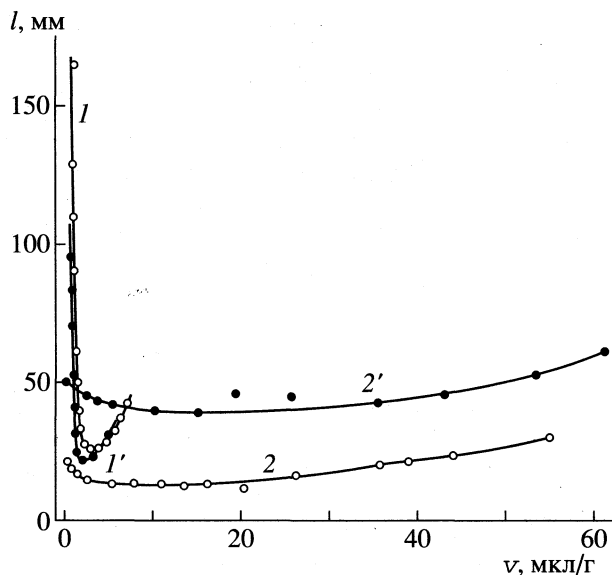


Рис. 1. Зависимости  $l(v)$  для воды ( $I, I'$ ) и изопропанола ( $2, 2'$ ) для колонок 1 и 2.

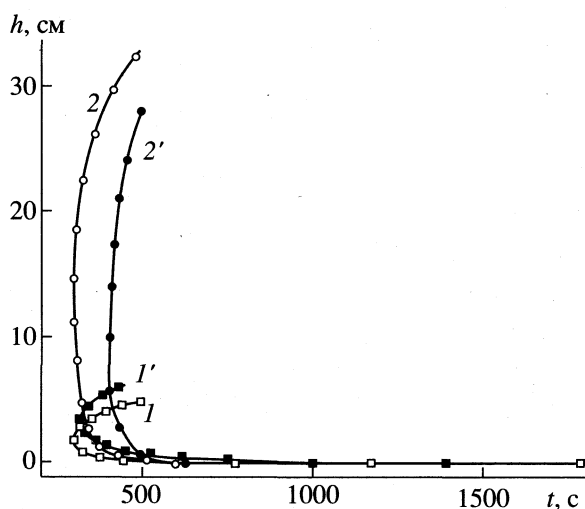


Рис. 2. Зависимости  $h(t)$  для воды ( $I, I'$ ) и изопропанола ( $2, 2'$ ) для колонок 1 и 2.

ры и через максимумы пиков проведены плавные кривые, являющиеся распределением: высота пика в максимуме  $h_{\max}$ —соответствующее этой высоте время удерживания  $t_{\max}$  (рис. 2). Для точек, взятых на этих кривых, рассчитывали величину сорбции  $a$ , равновесное давление  $p$  и изостерические величины удельного (к 1 грамму полимера) удерживаемого объема  $V$ . Значения  $a$  и  $p$  рассчитывали по формулам [5, 20]

$$a = QS_a/Mg \text{ и } p = Quh_{\max}RT/Mw,$$

где  $Q$  — чувствительность детектора по данному сорбату при скорости движения диаграммной ленты  $u$ ,  $S_a$  — площадь на диаграммной ленте между

моментом выхода несорбирующегося газа (воздуха) и частью кривой распределения для данного  $h_{\max}$ ,  $M$  — мольная масса сорбата,  $g$  — масса полимера в колонке,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура опыта,  $w$  — расход гелия, приведенный к условиям опыта, согласно [21]. Величины  $V$  рассчитывали по [21] из  $t_{\max}$ , соответствующих  $h_{\max}$ , использованных для расчета  $p$ .

Обязательным условием корректности определения всех этих величин является их соответствие равновесной области процесса. В этой области определяемые непосредственно из результатов опыта характеристики не должны зависеть от расхода газа-носителя. Опыты показали, что положение изотерм  $a(p/p_s)$  и кривых  $V(a)$ , определенных для воды и спирта на колонке 2, в рабочем интервале значений расхода гелия (2.8–6.0 см<sup>3</sup>/мин) от величины  $w$  практически не зависит. Это позволяет утверждать, что предоставляемые для обсуждения результаты соответствуют равновесной области сорбции.

Рассчитанные таким образом изотермы сорбции воды на обоих образцах имеют S-образную форму, и их начальные участки обращены выпуклостью к оси ординат (рис. 3а, 3б). Такой вид зависимости  $a(p/p_s)$  характерен для систем, в которых имеет место сильное притяжение адсорбат-адсорбент. Это подтверждает наличие на поверхности пленки гидрофобного ПВТМС и в доступных молекулам воды полостях его слоя высокоактивных сорбционных центров. Ими могут быть, как указывалось выше, остаточные этиленовые группы, образовавшиеся в результате их окисления функциональные группы, и примесные центры, с которыми вода как соединение с высокой полярностью способно вступать в специфические взаимодействия. Очевидно, что в первую очередь вода будет сорбироваться не на гидрофобных участках ПВТМС, а на центрах такого рода. Вода будет также преимущественно сорбироваться в узких полостях, трещинах и других материальных дефектах. Это объясняет тот факт, что в области малых заполнений для обеих колонок значения  $V$  для воды очень велики и значительно превышают соответствующие величины для изопропанола, обладающего большим сродством к гидрофобному полимеру (рис. 4). Опыт, поставленный для колонки, заполненной только Inerton Super, показал, что вода и изопропанол на носителе в условиях эксперимента практически не сорбируются, что дает основания отнести все наблюдаемые эффекты к сорбции только на полимере.

С увеличением заполнения в сорбцию включаются менее активные центры, доля высокоактивных уменьшается, и в результате наблюдается быстрое падение значений  $V$ . С дальнейшим ростом величины  $a$  молекулы воды будут предпочти-

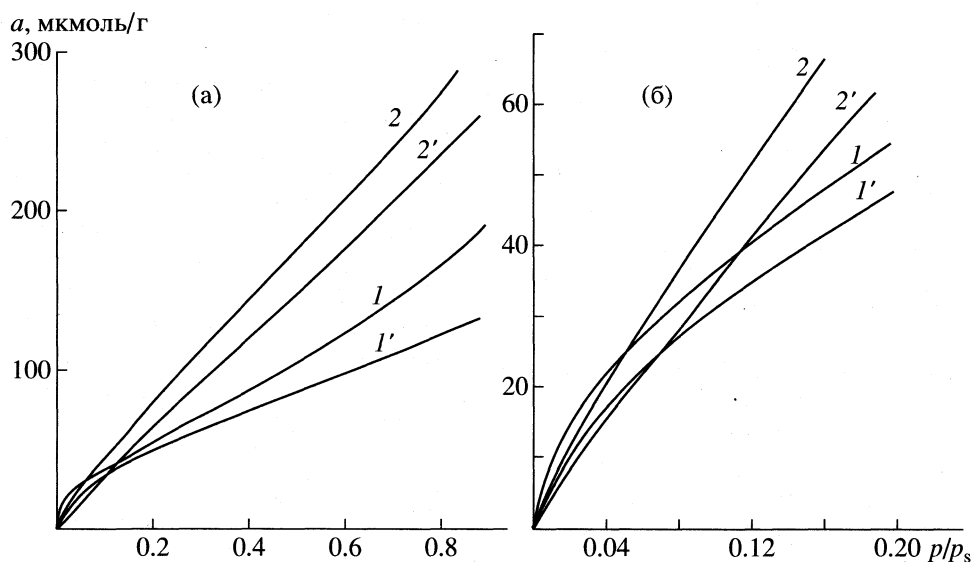


Рис. 3. Изотермы сорбции воды (1, 1') и изопропанола (2, 2') на ПВТМС при 35°C для колонок 1 и 2.

тельнее сорбироваться не на гидрофобной части полимера, а на участках, содержащих сорбированную воду, образуя полислои, что вызывает увеличение удерживания. На изотерме сорбции это будет соответствовать сначала замедлению, а потом увеличению скорости изменения  $a$  с давлением. Таким образом, заполнение полимера сорбатом идет неравномерно, и предельно большим объемам пробы воды соответствует такое состояние полимерной пленки, когда на гидрофобном сорбционном поле полимера образуются неравномерно распределенные по нему изолированные кластеры воды. Процесс будет завершаться локальной конденсацией воды и заполнению ею полостей свободного объема. При этом наблюдается резкий рост  $V$  при незначительном изменении  $a$ , т.е. достигается некоторое предельное заполнение полимера водой. В условиях хроматографического опыта оно составляет  $\sim 0.004$  г воды на 1 г полимера. Необходимо отметить, что для колонки 1 с меньшей массой полимера, но большей поверхностью его пленки, изотерма сорбции воды и зависимость  $V(a)$ , где величина удерживаемого объема отнесена к 1 г полимера, располагаются выше соответствующих кривых для колонки 2.

По сравнению с изотермами сорбции воды, изотермы сорбции изопропанола на ПВТМС в области малых заполнений проходят ниже и для них S-образный характер выражен менее четко (рис. 3). При этом для меньших степеней заполнения полимера сорбатом значения  $V$  для воды превышают соответствующие значения для изопропанола. Это можно объяснить тем, что взаимодействие изопропанола с ПВТМС также начинается с адсорбции на наиболее активных специфических

центрах, однако оно слабее из-за меньшей полярности спирта. Кроме того, для разветвленных и больших по объему молекул изопропанола остаются недоступными узкие поры и полости, куда могут проникать молекулы воды. В области малых величин  $a$  удерживание изопропанола, как и воды, сильнее на образце с большей удельной поверхностью (к1, рис. 4). Дальнейшее увеличение заполнения полимера изопропанолом вызывает менее заметное уменьшение значений  $V$ , чем для воды. При этом с ростом  $a$  различие величин  $V$  изопропанола для образцов с различной удельной поверхностью уменьшается и насыщения не наблюдается вплоть до проскока. Это позволяет

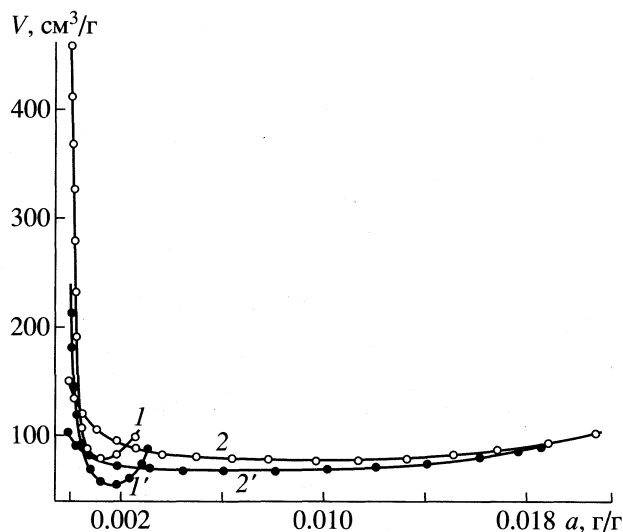


Рис. 4. Зависимости  $V(a)$  для воды (1, 1') и изопропанола (2, 2') для колонок 1 и 2.

Коэффициенты корреляции и коэффициенты уравнения Фрейндлиха для сорбции воды и изопропанола на ПВТМС при 35°C

Вещество	Колонка	$n$	$m$	$r$
Изопропанол	к1	0.87	7.17	0.999910
Изопропанол	к2	0.92	5.05	0.999925
Вода	к1	0.63	15.11	0.998035
Вода	к2	0.67	11.48	0.999719

предположить, что в местах преимущественной адсорбции изопропанол начинает растворяться в массе ПВТМС. По мере увеличения значений  $a$  доминирующим механизмом взаимодействия изопропанола с полимером становится адсорбция, т.е. вклад адсорбционной составляющей в суммарное взаимодействие становится меньше, и различие между величинами  $V$  для разных колонок уменьшается. При этом для обеих колонок очевидна некоторая тенденция к увеличению удерживания изопропанола с заполнением (рис. 4), а изотерма изопропанола в этой области значений  $p$  идет круче изотермы воды, т.е. с дальнейшим увеличением равновесного давления концентрация спирта в полимере растет быстрее, чем для воды. Это можно объяснить тем, что поверхностно-активный изопропанол модифицирует структуру полимера, способствуя появлению новых сорбционных мест.

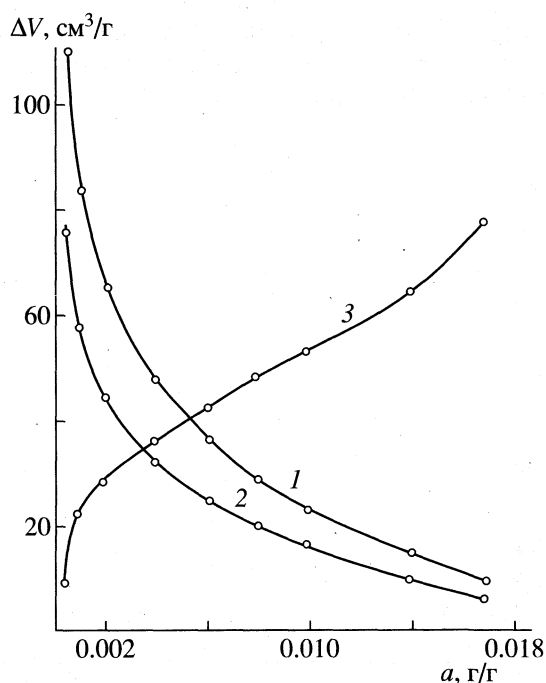


Рис. 5. Зависимости  $V_{ад}(a)$  для колонок 1 и 2 (1 и 2) и  $V_{аб}(a)$  (3) изопропанола на ПВТМС при 35°C.

Изотермы сорбции изопропанола во всем изученном интервале давлений можно описать с помощью уравнения Фрейндлиха:  $a = mp^n$ . Изотермы сорбции воды на ПВТМС это уравнение описывает гораздо хуже (таблица) и является некоторым паллиативом.

Формальное использование уравнения БЭТ [22] для описания начальных участков изотерм сорбции воды позволило оценить плотность монослоя  $a_m$ . В данном случае эта величина условна и обозначает количество воды на грамм полимера, которое он может сорбировать до начала конденсации. Отношение величины  $a_m$  для колонки 1 к соответствующей величине для колонки 2 составило 1.2, т.е. удельная поверхность пленки в колонке 1 в 1.2 раза превышает таковую для колонки 2. Это соотношение было использовано для того, чтобы дифференцировать вклады адсорбционной  $V_{ад}$  и абсорбционной  $V_{аб}$  составляющих в удерживание изопропанола  $V$ . Поскольку удерживание за счет адсорбции должно зависеть от величины поверхности наполнителя, а удерживание за счет растворения — от величины массы, то для одного и того же значения  $a$  величина  $V_{аб}$  для обеих колонок должна быть одинакова, а величина  $V_{ад}$  для колонки 1 должна быть в 1.2 раза больше.

Как видно из рис. 5, вклад адсорбционной составляющей изопропанола с ростом заполнения падает, а абсорбционной растет. Абсорбционная составляющая может быть использована для расчета коэффициента растворимости [23], который наряду с коэффициентом диффузии определяет величину коэффициента проницаемости непористых разделительных мембран.

Таким образом, полученные изостерические хроматографические характеристики удерживания воды и изопропанола указывают на существенные различия в механизме переноса этих веществ через полимер. Вода не модифицирует структуру ПВТМС, адсорбируется на наиболее активных центрах специфической природы, образует двумерные, а далее — объемные кластеры и мигрирует через пленку по полостям свободного объема. Изопропанол также вначале адсорбируется на поверхности пленки, образует локально сосредоточенные кластеры и с увеличением их массы начинает активно влиять на структуру полимера. При этом сорбционная емкость увеличивается, что следует из возрастающего вклада абсорбционной составляющей в удерживаемый объем. Следовательно, хроматографическое исследование выявляет способность изопропанола вызывать модификацию структуры ПВТМС, что находится в соответствии с данными работы [9].



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32060).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 2041.
2. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1996. Т. 37. № 1. С. 34.
3. Котельникова Т.А., Лукьянова М.В., Агеев Е.П. // Там же. 1997. Т. 38. № 3. С. 162.
4. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Там же. 1997. Т. 38. № 5. С. 316.
5. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Там же. 1998. Т. 39. № 4. С. 245.
6. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наук. думка, 1986. С. 28.
7. Калюжный Н.Э. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1987.
8. Патенты Франции № 567175 и № 2082095.
9. Агеев Е.П. // Российск. хим. журн. 1996. Т. 40. № 2. С. 67.
10. Туманова И.А., Королев Ю.М., Семенов О.Б. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22А. № 10. С. 2366.
11. Наметкин Н.С., Семенов О.Б., Дургарьян С.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. С. 861.
12. Наметкин Н.С., Хотимский В.С., Семенов О.Б. и др. // Там же. 1978. Т. 239. № 4. С. 886.
13. Ямпольский Ю.П., Вассерман А.М., Коварский А.Л. и др. // Там же. 1979. Т. 249. С. 150.
14. Тепляков В.В., Евсеенко А.Л. // Пласт. массы. 1978. № 5. С. 49.
15. Туманова И.А., Литвинов И.А., Семенов О.Б. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20А. № 5. С. 1105.
16. Пибалк В.В., Позняк Т.И. // Каучук и резина. 1972. № 8. С. 51.
17. Лурье А.А. Хроматографические материалы. М.: Химия, 1978. С. 188.
18. Нестеров А.Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наук. думка, 1988. С. 38.
19. Калюжный Н.Э., Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 285. № 5. С. 1170.
20. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева. М.: Наука, 1973. С. 356.
21. Вигдергауз С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. С. 10.
22. Курс физической химии. / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия, 1969. Ч. 1. С. 425.
23. Kawakami M., Kawawa S. // Bull. Chem. Japan. 1978. V. 51. P. 75.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.544:681.3

**ПРИМЕНЕНИЕ СЛАБЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОТОЛИТОВ  
ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАДИЕНТА рН  
В ХРОМАТОФОКУСИРОВАНИИ**

© 1999 г. А. Б. Тессман, А. В. Иванов, П. Н. Нестеренко, А. В. Гармаш

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

Поступила в редакцию 01.07.98 г.

Получены внутренние градиенты рН на сорбентах с привитыми олигоэтиленаминами при использовании однокомпонентных элюентов, содержащих слабые протолиты. Объяснены особенности формы экспериментальных градиентов рН. Проведено сравнение экспериментальных градиентов рН и рассчитанных на основе физико-химической модели. Предложен подход для выбора сорбента, стартового раствора и элюента для формирования внутреннего градиента требуемой формы.

Градиент рН эффективно повышает разрешающую способность хроматографической системы и улучшает нагрузочную емкость колонки, заполненной слабоосновным анионообменником или слабокислотным катионообменником. Формирование градиента рН внутри ионообменных колонок (так называемого внутреннего градиента) связано с постепенным оттитровыванием групп сорбента в случае анионообменника кислотными группами компонентов элюента [1–3]. Внутренние градиенты рН широко применяют для разделения цвиттер-ионных органических макромолекул (белков, ферментов и т.п.) в методе хроматофокусирования [1]. Показано, что элюирование с внутренним градиентом рН можно успешно применить для разделения переходных металлов на комплексообразующих сорбентах [4, 5].

Для формирования градиентов рН внутри ионообменных колонок предложено использовать либо промышленно выпускаемые буферные элюенты (например, “Полибуфер-74”), представляющие собой растворы высокомолекулярных полиамфолитных соединений, либо смеси амфолитов и слабых протолитов (до 20–30 компонентов) [2]. Однако применение таких элюентов ограничено высокой стоимостью, низкой антибактериальной устойчивостью и трудоемкостью приготовления. Кроме того, сложно оценить вклад комплексообразующих свойств компонентов элюента в процесс разделения переходных металлов. Поэтому актуален выбор простых буферных элюентов для хроматофокусирования, включающих не более 3–5 компонентов, позволяющих получить градиент требуемой формы в интервале рН, необходимом для разделения [3]. Выбор компонентов элюента можно проводить эмпирически либо на основе компьютерного моделирования физико-химических процессов, протекающих в системе сорбент–элюент [6].

Данная работа посвящена принципам выбора компонентов элюента для создания градиентов рН заданной формы внутри анионообменных колонок, заполненных сорбентами с привитыми олигоэтиленаминами.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Использовали хроматографическую систему низкого давления, состоящую из емкости с краном для подвижной фазы (“Pharmacia”, Швеция), четырехходового крана (“Pharmacia”), стеклянной хроматографической колонки K9/30 (“Pharmacia”), заполненной сорбентом Dien-SiO<sub>2</sub> (100–160 мкм) на основе кремнезема с привитыми группами диэтилентриамин; перистальтического насоса “MultiPerrex-2115” (“LKB-Bromma”, Швеция); коллектора фракций “RediRac-2112” (“LKB-Bromma”). Измеряли рН эффлюента на рН-метре “рН-340” со стеклянным электродом. Использовали также хроматографическую систему высокого давления, состоящую из изократического насоса “Beckman-114M” (США), хроматографической колонки из нержавеющей стали длиной 150 мм и внутренним диаметром 4.6 мм, заполненной сорбентом Tetren-SiO<sub>2</sub> (7.5 мкм) с привитыми группами тетраэтиленпентамина, цифрового рН-метра “Orion-501” (США) с комбинированным рН-электродом “Orion-917002” и самописца “LKB-Bromma” (Швеция).

В качестве стартового буферного раствора использовали 0.025 М *трис*-HCl (рН 7.5) или 0.020 М раствор гексаметилентетрамина (гексамина) (рН 5.9–6.1); в качестве буферных элюентов растворы уксусной, молочной, фумаровой, малоновой, щавелевой, малеиновой, янтарной кислот. Для исключения влияния посторонних ионов значение рН стартового раствора гексамина создавали добавлением рассчитанного количества кис-

лоты, входящей в состав элюента; рН буферного элюента подвели до 3.5 добавлением гексамина. Все растворы готовили из препаратов фирмы "Merck" (Германия) квалификации "ч. д. а.". Ионную силу элюента создавали добавлением 3 М раствора NaCl.

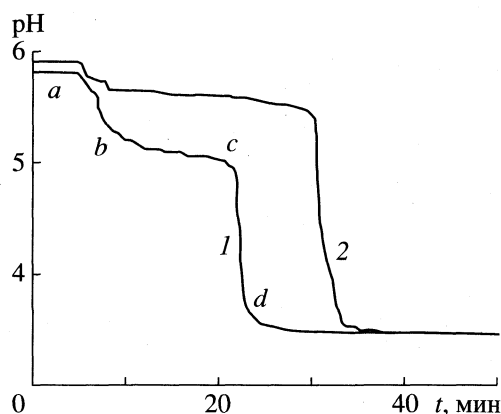
Хроматографическую колонку уравнивали стартовым буферным раствором до значения рН, соответствующего начальной точке градиента, затем пропускали буферный элюент с рН 3.5 и либо собирали фракции эффлюента (1–2 мл) и измеряли в них рН, либо регистрировали сигнал цифрового рН-метра в потоке.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбенты с привитыми группами диэтилентриамин и тетраэтиленпентамина обладают постоянной буферной емкостью (70–120 мкмоль/(мл ед. рН)) в интервале рН от 4 до 8–9. Закрепление олигоэтиленаминов на поверхности кремнезема происходит различными способами (например, за одну или две концевые группы), что приводит к варьированности значений  $pK$  первичных, вторичных и, возможно, третичных аминогрупп и расширяет интервал постоянной буферной емкости [7]. Кислотно-основные взаимодействия привитых групп с остаточными силанольными группами тоже способствуют плавному изменению рН в слое сорбента. С другой стороны, привитые олигоэтиленамины проявляют свойства полиэлектролита. Таким образом, сорбенты Dien-SiO<sub>2</sub> и Tetren-SiO<sub>2</sub> благодаря своим свойствам подходят для формирования внутреннего градиента в широком интервале рН.

В качестве буферных элюентов, формирующих градиент рН, использовали растворы слабых одно- и двухосновных органических кислот с добавлением гексамина до рН 3.5.

*Одноосновные кислоты.* Для формирования градиента рН выбрали уксусную и молочную кис-



**Рис. 1.** Градиенты рН, полученные в системе: колонка–Tetren-SiO<sub>2</sub>, 150 × 4.6 мм; стартовый раствор – 0.020 М гексамин (рН 6); элюент – 0.020 М уксусная (1) или молочная (2) кислота, 1 мл/мин.

лоты как первых представителей гомологического ряда. Из рис. 1 видно, что строение кислоты (наличие оксигруппы) и состав элюента сильно влияют на форму градиента. При использовании уксусной кислоты получили градиент рН с двумя ярко выраженными ступенями (или характерными участками градиента). Начальный участок градиента *a–b* (рис. 1, кривая 1) обусловлен сорбцией ацетат-иона из элюента [3]. Ступень *b–c* связана с увеличением степени протонирования сорбента ( $\alpha$ ), так как при рН стартового раствора (5.9–6.1) величина  $\alpha \approx 0.6$  [3]. Участок *c–d* обусловлен десорбцией ацетат-иона и уравниванием рН сорбента до рН элюента. При элюировании раствором молочной кислоты участки *a–b* и *b–c* сглаживаются практически в один (рис. 1, кривая 2), что объясняется существенно большим содержанием гексамина в элюенте, чем в случае уксусной кислоты, а также несколько меньшей сорбируемостью лактат-иона (таблица).

Расчет состава элюента (М) на характерных участках градиента рН

Кислота	pKa	$c_a$	рН	$c_h$	рН	$c_a$	$c_h$	рН	$c_a$	$c_h$	рН
		стартовый раствор		элюент		подъем			ступень		
Уксусная	4.76	0.004	5.85	0.001	3.50	–	–	–	0.001	0.001	5.08
Молочная	3.83	0.003	5.97	0.006	3.51	–	–	–	0.001	0.006	5.70
Малеиновая	1.92, 6.22	0.002	5.90	0.020	3.51	0.015	0.020	6.05	~0.014	0.020	~4.70
Фумаровая	3.03, 4.38	0.001	6.00	0.018	3.55	0.001	0.018	6.10	~0.012	0.018	~4.18
Щавелевая	1.25, 4.27	0.001	6.09	0.024	3.60	0.001	0.024	6.28	~0.011	0.024	~4.60
Малоновая	2.86, 5.70	0.001	6.07	0.019	3.75	0.001	0.019	6.21	~0.018	0.019	~4.0
Янтарная	4.21, 5.63	0.001	6.00	0.003	3.50	–	–	–	–	–	–

Примечание. Концентрация кислоты ( $c_a$ ) на характерных участках градиента рН рассчитана с использованием программы "Acid-Base Calculator" [8]. Для стартового раствора концентрация гексамина  $c_h = 0.020$  М, для элюента  $c_a = 0.020$  М.

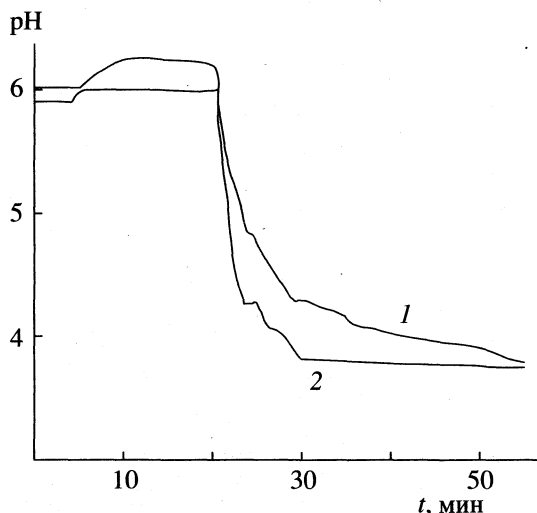


Рис. 2. Градиенты pH, полученные в системе: элюент – 0.020 М малеиновая (1) или фумаровая (2) кислота; остальные условия см. рис. 1.

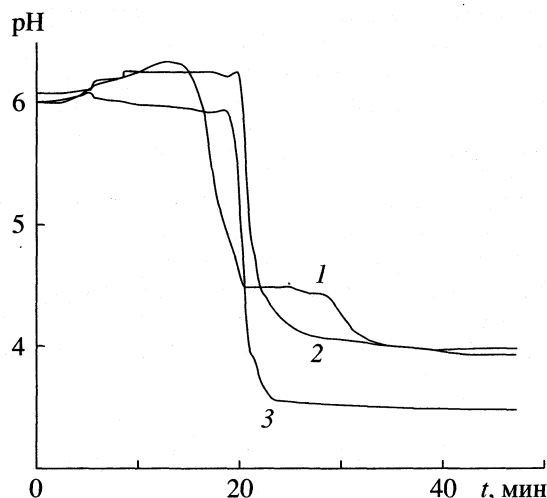


Рис. 3. Градиенты pH, полученные в системе: элюент – 0.020 М щавелевая (1), малоновая (2), янтарная (3) кислоты; остальные условия см. рис. 1.

**Двухосновные кислоты.** В качестве двухосновных рассматривали два набора кислот: *цис*- и *транс*-изомеры бутеновой кислоты (малеиновую и фумаровую) и гомологический ряд – щавелевую, малоновую и янтарную кислоты. Во всех случаях, кроме янтарной кислоты, на профиле градиента pH наблюдали увеличение pH на начальном участке, ранее считавшееся “аномальным” [9], а также сглаживание участков *b–c* и *c–d* в один (рис. 2, 3). Подъем на профиле градиента pH связан с тем, что в растворы двухосновных кислот требовалось добавлять больше гексамина для подведения pH, чем для более слабых одноосновных кислот. Соответственно резко возрастает отношение концентрации гексамина к концентрации кислоты на участке *a–b* (таблица). Для фумаровой и малеиновой кислоты сорбция практически не зависит от строения изомера (таблица) и протекает преимущественно по одной карбоксильной группе, что согласуется с данными [10].

В гомологическом ряду “щавелевая – малоновая – янтарная кислота” наблюдали уменьшение подъема pH на начальном участке градиента до почти полного его исчезновения в случае янтарной кислоты (рис. 3). Это объясняется уменьшением силы кислоты. В итоге концентрация янтарной кислоты на участке *a–b* оказывается соизмеримой с концентрацией гексамина, так же как и для одноосновных кислот (таблица). Значительный подъем pH (0.2 ед.) для щавелевой кислоты связан не только с более сильными кислотными свойствами, но и с тем, что длина молекулы примерно равна расстоянию между соседними аминогруппами на поверхности сорбента [11], т.е. с увеличением сорбции оксалат-иона из элюента. Вероятно, соизмеримость размеров молекул

щавелевой кислоты с расстоянием между соседними аминогруппами Tetren-SiO<sub>2</sub> обуславливает также появление ступени на профиле градиента при pH 4.6.

**Сравнение экспериментальных и модельных градиентов pH.** Ранее нами было проведено моделирование градиентов pH в системах “анионообменный сорбент – кислотный буферный элюент” [3, 6]. Расчетные градиенты pH качественно согласуются с известными из литературы [2, 6, 9]. Однако мы не проводили детальное сравнение расчетных градиентов pH и полученных при использовании слабых протолитов в качестве элюента. С этой целью мы изучили реальную систему: анионообменник – Dien-SiO<sub>2</sub>, элюент – уксусная кислота, хлорид натрия – для создания ионной силы.

На профиле градиента pH, полученного при пропускании 0.005 М раствора уксусной кислоты через колонку с сорбентом Dien-SiO<sub>2</sub>, уравновешенную 0.025 М раствором *трис*-HCl до pH 7.5, наблюдается увеличение pH на 0.1–0.2 ед. (рис. 4, кривая 1). Оно объясняется слабой степенью протонирования аминогрупп сорбента, низкой концентрацией противоиона (хлорид-иона): ионная сила стартового раствора 0.002, а буферного элюента – 0.005. Поэтому при пропускании первых порций элюента через колонку практически полностью сорбируются и хлорид-ион, и ацетат-ион. Затем значение pH в слое сорбента плавно снижается до 6.8 за счет обмена ионов хлорида на ацетат-ионы (рис. 4, кривая 1). Вторая ступень на профиле градиента в области pH 4.6–4.7 выражена слабо, поскольку в этой области фронты выхода хлорид и ацетат-ионов частично перекрываются.

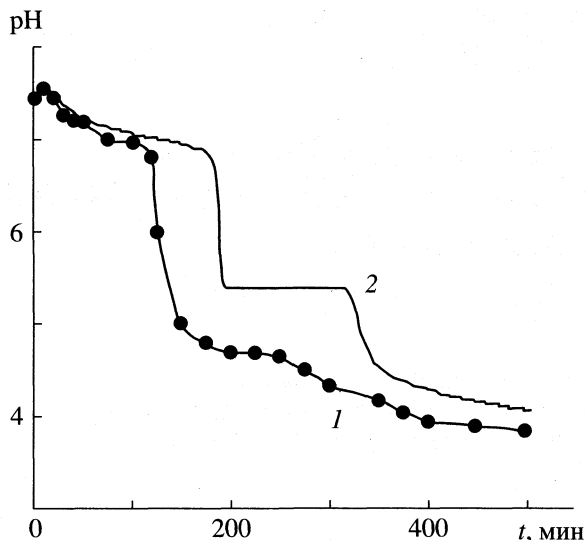


Рис. 4. Сравнение экспериментального (1) и расчетного (2) градиентов pH; стартовый раствор – 0.025 М трис-НСl (pH 7.5,  $I = 0.002$ ), элюент – 0.005 М уксусная кислота (pH 3.5,  $I = 0.005$ ), 1 мл/мин; 1 – колонка – Dien-SiO<sub>2</sub>, 300 × 9 мм; 2 – сорбент – модель Tetren-SiO<sub>2</sub>;  $K(Cl^-, CH_3COO^-) = 0.1$ .

ным градиентами pH, модель можно успешно использовать для предсказания формы градиента при выборе системы сорбент–элюент для разделения. Из моделирования следует, что сорбент должен быть полифункциональным (например, Dien-SiO<sub>2</sub> или Tetren-SiO<sub>2</sub>). Моделирование также показало, что слабоосновный несорбируемый компонент в составе элюента, используемый для подведения pH, влияет на форму ступеней на профиле градиента pH. Поэтому для получения более плавного, линейного градиента pH предпочтительно использовать либо элюенты с минимальным содержанием слабоосновного компонента, либо для сглаживания участка a–b–c (рис. 1, кривая 1) заменять его на слабокислотный практически несорбируемый компонент.

ются, кроме того, влияют полиэлектролитные свойства аминогрупп сорбента.

На профиле расчетного градиента pH можно выделить те же участки – начальный подъем pH до 7.6, плавной уменьшение до 6.9, резкий спад до второй ступени (pH 5.3) и далее – плавное уменьшение до pH элюента (рис. 4, кривая 2). Вероятно, различие в форме и положении вторых ступеней связано с недостаточно точным моделированием свойств сорбента [12]: а) в модель заложены свойства близкого к Dien-SiO<sub>2</sub> сорбента Tetren-SiO<sub>2</sub> с привитыми группами тетраэтиленпенамина; б) для описания протолитических и полиэлектролитных свойств сорбента мы использовали уравнение

$$\lg K_p = f(I^{1/2}, \alpha),$$

где  $K_p$  – константа протонирования аминогрупп сорбента,  $I$  – ионная сила,  $\alpha$  – степень протонирования сорбента. Однако, несмотря на некоторое различие между экспериментальным и расчет-

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sluyterman L.A.A.E., Kooistra C. // J. Chromatogr. 1989. V. 470. P. 317.
2. Hutchens T.W., Gibbons W.E., Besch P.K. // Ibid. 1986. V. 359. P. 157.
3. Гармаш А.В., Тессман А.Б., Иванов А.В., Нестеренко П.Н. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1872.
4. Nesterenko P.N., Ivanov A.V. // Mendeleev Commun. 1994. № 5. P. 174.
5. Jones P., Nesterenko P.N. // J. Chromatogr. A. 1997. V. 789. P. 413.
6. Тессман А.Б., Иванов А.В., Курочкина Е.В. и др. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: РАН, 1998. Т. 23. С. 347.
7. Нестеренко П.Н., Иванов А.В., Галева Н.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 8. С. 814.
8. Тессман А.Б. // Тез. докл. Междунар. конф. “Ломоносов-98”. М.: Изд-во МГУ, 1998.
9. Murel A., Vilde S., Pank M. et al // J. Chromatogr. 1985. V. 347. P. 325.
10. Шнигун О.А., Золотов Ю.А. // Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М.: Изд-во МГУ, 1990. 199 с.
11. Subramonian S., Clifford D. // Reactive Polymers. 1988. V. 9. P. 195.
12. Гармаш А.В., Тессман А.Б., Иванов А.В., Нестеренко П.Н. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1683.

**ПРОЧЕЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 677.494.745.32.021.125.2

**КОНВЕКЦИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС В СИСТЕМАХ  
РАСТВОРЫ ПОЛИМЕТАФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА–ОСАДИТЕЛИ**

© 1999 г. О. И. Начинкин, Л. В. Швагурцева

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

Поступила в редакцию 10.10.98 г.

Изучены условия появления конвекционных потоков в растворах полиметафенилизофталамида при их контакте с различными осадителями. Показана обусловленность структуры и свойств волокон, плоских и полволоконных мембран, а также волокнисто-пленочных полимерных связующих развитием в растворах полимера конвекционных потоков.

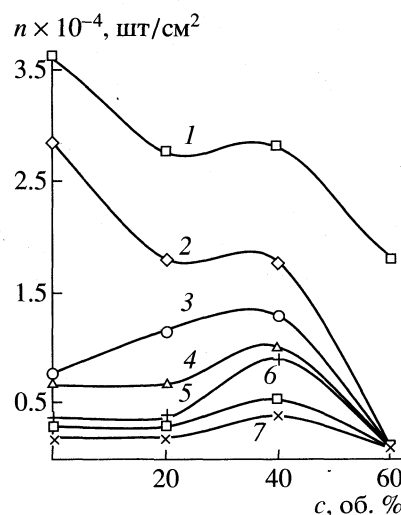
Процесс структурообразования и свойства неориентированных волокон, пленок и волокнисто-пленочных полимерных связующих (ВПС) из полиметафенилизофталамида (I) в зависимости от взаимодействий в системах полимерный раствор–осадитель рассмотрены в работах [1–8]. Однако трактование механизма процесса массопереноса, особенностей возникающей структуры и, в частности, наличия крупных микроканалов в поперечном сечении изделий, сформированных в “жестких” условиях, остается спорным. В работе [4] было высказано предположение, что наличие микроканалов является следствием конвекционных потоков, возникающих в межфазном пространстве взаимодействующих жидких систем.

Целью данной работы является изучение условий появления конвекционных потоков в системах растворы I в N,N-диметилацетамиде (ДМАА)–осадители. Использовали растворы с концентрацией полимера 10, 14, 18 мас. %, вязкость которых при 20°C соответственно составляла 1.6; 8.4; 41.8 Па с. Удельная вязкость 0.5 мас. % растворов составляла 1.6 Па с. Осадителями служили вода и смеси воды с ДМАА в разных соотношениях. Из 18%-ного раствора I были получены волокна и пленки на подложке путем формования в осадительных ваннах разного состава. Распределение пор по размерам в образцах определяли методом ртутной порометрии высокого давления по стандартной методике. Морфологию образцов (поверхность и скол) исследовали на растровом электронном микроскопе. Методика эксперимента и расчетов описана в работе [9].

На рис. 1 показаны зависимости количества развивающихся потоков от продолжительности контакта 18%-ного раствора полимера с осадительной ванной вода–ДМАА разного состава. Видно, что максимальное количество потоков развивается в начале процесса контакта сред (первый замер через 2–3 с после контакта), а затем число проникающих в полимерный раствор потоков в течение последующих 5–7 с и далее

резко уменьшается. Зависимость числа развивающихся во времени потоков от содержания воды в осадительной ванне носит сложный характер (наличие экстремумов на кривых рис. 1). При содержании воды в осадительной ванне менее 40% образование потоков не обнаружено.

При сравнении данных по возникновению потоков в полимерных растворах разной концентрации обнаружено, что число потоков растет с уменьшением концентрации (и вязкости) полимерного раствора. При вязкости раствора менее 1.5 Па с замер числа потоков становится недостоверным вследствие образования вторичных дендритоподобных структур (боковых ответвлений) и частичного слияния потоков; микрофотографии таких структур в растворах полиакрилонитрила приведены в [9].



**Рис. 1.** Зависимости количества развивающихся потоков  $n$  в 18%-ном растворе I от соотношения компонентов вода–ДМАА в осадительной ванне ( $c$  — концентрация ДМАА) при продолжительности контакта сред: 1 — от 2 до 3; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 15; 5 — 30; 6 — 45; 7 — 60 с.

Объем внесенной во времени в полимерный раствор конвекционными потоками жидкости через единицу поверхности контакта уменьшается с повышением содержания ДМАА в осадительной ванне (рис. 2).

Кинетика перемещения зубцеподобного фронта конвекционных потоков и относительно плоского фронта осаждения полимера, замеренная по резкому изменению оптической плотности системы, в 18%-ных растворах полимера, приведены на рис. 3. При всех соотношениях компонентов осадительной ванны, где наблюдаются конвекционные потоки, в начальной стадии процесса массопереноса фронт потоков опережает фронт осаждения полимера; сближение фронтов наблюдается на более поздних стадиях процесса.

Очевидно также, что чем выше содержание воды в составе осадительной ванны, тем выше скорость передвижения фронтов. Поскольку в процессах получения волокон, ВПС или пленок время пребывания полимерных струй в осадительных ваннах обычно не превышает 5–10 с, из приведенных на рис. 3 данных были оценены средние скорости движения фронтов при указанных продолжительностях формования полимерных изделий из 18%-ных растворов. Сопоставление средних скоростей перемещения фронтов показывает, что в интервале составов осадительных ванн вода–ДМАА от 100 : 0 до 40 : 60 опережение скорости развития конвекционных потоков составляет примерно 1.3–1.5 раза. Скорость передвижения фронта осаждения уменьшается с уменьшением концентрации полимера в растворе. В данном случае наблюдается тенденция: чем выше концентрация полимера в исходном растворе, тем выше скорость фазовых превращений в системе при введении осадителя (рис. 4).

При сравнении данных настоящей работы и характеристик (структурных и эксплуатационных) полимерных изделий, сформованных в осадительной ванне разного состава [3–8], выяснилось, что зависимости различных характеристик не укладываются в “прокрустово ложе” однозначности. Причиной этого является различие исходных показателей используемых образцов I, режимов и особенностей формования (волокна, полые волокна и пленки для мембранного разделения, ВПС), методов оценки показателей изделий и, главное, – сложность протекающих процессов. По этим причинам можно оценить лишь тенденции в изменении характеристик полимерных изделий в функции состава осадительной ванны, приведенные на рис. 5.

С уменьшением скорости продвижения фронтов потока осадительной ванны, т.е. с повышением содержанием ДМАА в составе ванны примерно до 60% наблюдается тенденция к понижению удельного объема пор ( $V$ ) и внутренней удельной

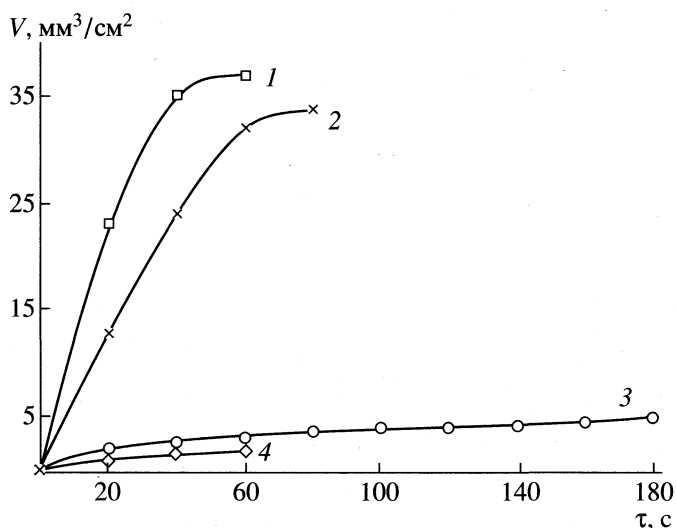


Рис. 2. Объем  $V$  внесенной во времени  $\tau$  конвекционными потоками жидкости в 18%-ный раствор I в зависимости от соотношения компонентов вода : ДМАА: 1 – 100 : 0; 2 – 80 : 20; 3 – 60 : 40; 4 – 40 : 60.

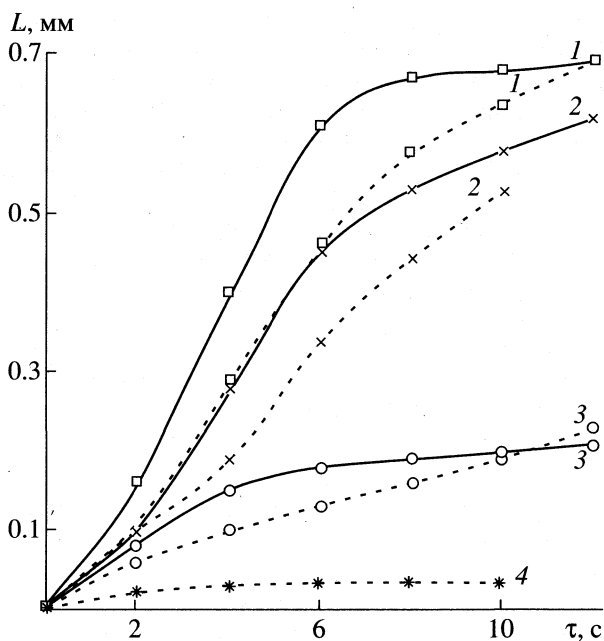


Рис. 3. Перемещение линии фронта передвижения конвекционных потоков (сплошная линия) и осаждения полимеров (пунктир) при контакте 18%-ного раствора I с осадительными ваннами состава вода–ДМАА: 100 : 0 (1), 80 : 20 (2), 60 : 40 (3), 20 : 80 (4).

поверхности ( $S$ ) невытянутых волокон. При этом в области содержания воды в осадительной ванне 100 и 80% экспериментальные данные расходятся, что показано на рис. 5 пунктиром (наличие максимума для образцов, сформированных в ванне состава вода : ДМАА, равного 80 : 20). Уменьшение общего удельного объема пор, по-видимо-

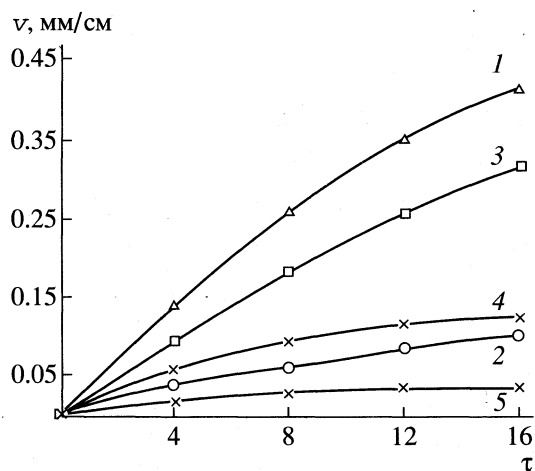


Рис. 4. Скорость перемещения линии фронта осаждения полимера  $v$  в зависимости от концентрации полимера в растворе и состава осадительной ванны: 1, 2 – концентрация 18 и 10%, осадительная ванна – вода; 3, 4, 5 – концентрация 18, 14, 10%, осадительная ванна – вода – ДМАА в соотношении 40 : 60.

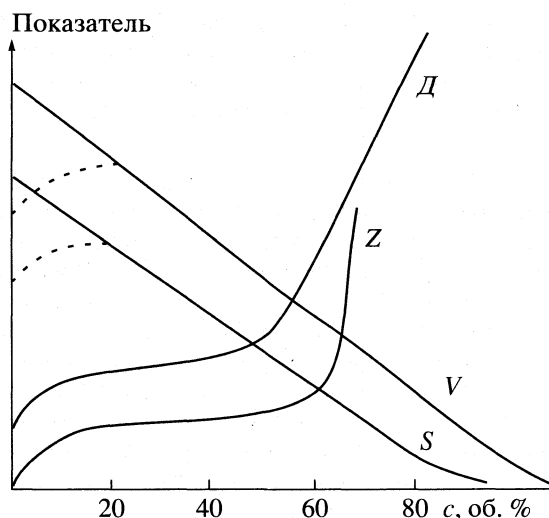


Рис. 5. Тенденции в изменении характеристик процесса и полимерных изделий в зависимости от состава ( $c$  – концентрация ДМАА) осадительной ванны (обозначения в тексте статьи).

му, связано с тем, что увеличение содержания ДМАА в осадительной ванне, приводя к уменьшению скорости потоков, их длины и объема внесенной жидкости, уменьшает долю относительно больших пор “конвекционного” происхождения. Что же касается изменения внутренней удельной поверхности волокон, то не исключено, что оно вызвано повышенной капиллярной контракцией ( $Z$ ) при сушке образцов с увеличением доли пор малого размера. По данным дифференциальных программ образцов волокон из I с удельной вязкостью 1.6 Па с, полученных в ваннах состава вода:ДМАА, равных 100 : 0, 60 : 40 и 40 : 60, размер преобладающих пор соответственно составляет 500–3000, 250–700, 150–300 Å.

Более высокая однородность структуры отверждаемых струй в поперечном сечении объясняет повышение деформации ( $D$ ) и рост прочностных показателей волокон и пленок. Наибольший прирост прочности изделий наблюдается при содержании ДМАА в осадительной ванне около 60%. Дальнейшее увеличение содержания растворителя в осадительной ванне ведет к росту деформации струй, но не только не вызывает повышение механической прочности изделий, а наоборот – приводит к ее существенному снижению. Следует заметить, что в технологии получения ВПС в этой же концентрационной области осадительной ванны наблюдается переход от анизометричной к глобулярной форме частиц [5].

Рассматривая роль массопереноса при получении плоских и половолоконных мембран, следует отметить, что селективность и проницаемость мембран при разделении поликомпонентных жидких или газообразных систем в значительной

степени определяется структурой и плотностью тонкого поверхностного слоя. Экспериментальные данные, полученные при исследовании формируемых на подложке плоских мембран, показывает, что с увеличением осаждаемой способности ванн селективность растет, а проницаемость уменьшается. Это может указывать на различие рыхлости поверхностного слоя мембран, полученных в разных ваннах, что подтверждается данными электронной микроскопии [3, 7, 10]. Аналогичная картина по свойствам наблюдается при получении полых бароразделительных волокон.

Авторы [6, 8] показали, что использование различных по составу осадительных ванн, подаваемых снаружи и внутрь полых струй, обеспечивает изменение селективности волокон в 4–7 раз. Указанный эффект достигнут организацией встречных фронтов различных по составу вода : ДМАА осадительных ванн, по меньшей мере, один из ко-

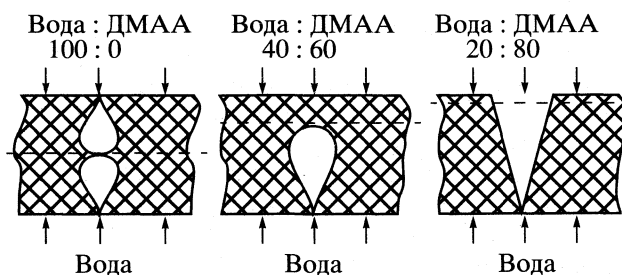


Рис. 6. Схема образования в стенке полых волокон микрополостей при формировании в осадительных ваннах разного состава, подаваемых снаружи и внутрь полимерной струи. Пунктиром показаны линии столкновения встречных фронтов массопереноса.



торых представляет фронт движения конвекционных потоков. При определенных условиях фронт движения конвекционных потоков способен осуществить прорыв одной из медленно отверждаемой оболочки полой полимерной струи. Схематически образование микрополостей при формировании полых волокон с использованием разных по составу ванн показаны на рис. 6. При получении на несущей подложке плоских мембран столкновение конвекционных потоков с подложкой и накопление ванны в нижней части формируемой мембраны, вероятно, является одной из причин образования крупных полостей на этой поверхности мембран.

В статье частично использованы экспериментальные данные дипломной работы А. Спиридоновой, выполненной под руководством авторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иовлева М.М., Начинкин О.И., Папков С.П. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14. Б. № 11. С. 862.*
2. *Frommer M.A., Messalem R.M. // Ind. End. Chem. Res. Developm. 1973. V. 12. № 4. P. 328.*
3. *Руднева Л.В., Краснов Е.П., Воробьев Е.А. // Хим. волокна. 1975. № 2. С. 13; № 3. С. 1.*
4. *Начинкин О.И., Шустер А.Н., Рубан И.Г. // Там же. 1985. № 4. С. 12–16.*
5. *Сарычева Н.Ю., Агеев А.И., Журин А.А. и др. // Химические волокна, волокнистые и композиционные материалы технического назначения. М.: Изд. НИИТЭХим, 1990. С. 142–147.*
6. *Айрапетян К.Р., Мареева С.А., Борщев А.П., Айзеништейн Э.М. // Хим. волокна. 1991. № 4. С. 47.*
7. *Начинкин О.И., Кулакова Л.Ю., Лексовская Н.П., Немиро Е.Б. // Там же. 1992. № 1. С. 13.*
8. *Будницкий Г.А. Дис. ... докт. хим. наук. СПб.: СПбГУТД, 1994. 58 с.*
9. *Начинкин О.И., Швагурцева Л.В., Лексовская Н.П. // Хим. волокна. 1996. № 6. С. 8.*
10. *Шатаева Л.К., Строганова С.Д., Мельникова С.К. и др. // Журн. прикл. химии. 1984. № 1. С. 62.*

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.544

**ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ УДЕРЖИВАНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКЕ  
С ПОЛЯРНОЙ ФАЗОЙ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ГАЗЕ-НОСИТЕЛЕ**

© 1999 г. В. Г. Березкин, Т. П. Попова

*Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва*

Поступила в редакцию 20.07.98 г.

Рассмотрена зависимость величин удерживания органических соединений на капиллярной колонке с полярной фазой PEG-20M от концентрации летучей полярной примеси (паров воды) в газе-носителе. Установлено, что изменение состава подвижной фазы позволяет существенно изменять селективность используемой неподвижной фазы. Показано, что величины удерживания (фактор удерживания, относительное время удерживания и индекс удерживания) линейно изменяются при увеличении содержания паров воды в газе-носителе. Приведены примеры изменения порядка элюирования анализируемых соединений при изменении концентрации паров воды в газе-носителе.

В последние два десятилетия в практике газовой хроматографии произошли революционные изменения, связанные с переходом от насадочных колонок к капиллярным. Как известно, разрешающая способность капиллярных колонок существенно выше, чем насадочных, поэтому даже небольшие изменения в составе неподвижной жидкой фазы (НЖФ) могут приводить к заметным изменениям в ее селективности (см., например, [1, 2]). Наиболее простым методом изменения состава НЖФ (а, следовательно, и селективности колонки) может быть косвенный метод, связанный с изменением состава подвижной фазы. В этом методе при изменении состава газа-носителя, по крайней мере, один из компонентов которого заметно растворяется в НЖФ, происходит изменение состава НЖФ, а, следовательно, и ее хроматографических характеристик. Таким образом, используя одну капиллярную колонку с одной фазой, можно плавно изменять селективность колонки в широких пределах, если к инертному газу-носителю добавлять примеси полярного соединения, которое растворяется в НЖФ и по-разному взаимодействует с компонентами разделяемой смеси. Таким образом и в газовой хроматографии можно реализовать градиентное элюирование, которое широко используют в жидкостной хроматографии.

Для обоснования и практической оценки данного метода представляло интерес рассмотреть зависимость величин удерживания разделяемых органических соединений на капиллярной колонке с полярной фазой от концентрации летучей полярной примеси в газе-носителе, что и являлось основной целью данной работы. Второй важной задачей являлось рассмотрение возможных аналитических аспектов этой зависимости.

Для исследования закономерностей обсуждаемого метода нами была использована кварцевая капиллярная колонка с полярной фазой PEG-20M, а в качестве ее модификатора – пары воды, которая растворяется в указанной НЖФ и практически не изменяет сигнала наиболее распространенного в газовой хроматографии пламенно-ионизационного детектора.

Следовало отметить, что впервые в качестве подвижной фазы в парофазной капиллярной хроматографии чистый водяной пар применен в [3]. Однако только недавно в работе [4] был отмечен эффект изменения относительных величин удерживания при замене сухого газа-носителя на влажный, содержащий пары воды в небольшой концентрации (20 мм рт. ст.), но зависимость величин удерживания от содержания паров воды в газе-носителе не была изучена.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографические измерения проводили на хроматографе “Биохром-1”, модель 21 (СКБ ИОХ РАН), снабженном устройством для получения подвижной фазы, насыщенной парами воды [5]. Для исследования влияния влажности газа-носителя на удерживание хроматографируемых соединений использовали модельную смесь, содержащую *n*-спирты ( $C_2-C_5$ ), *n*-углеводороды ( $C_{10}-C_{11}$ ) и ароматические углеводороды (этилбензол, *n*- и *o*-ксилолы). Зависимости удерживания от содержания паров воды в подвижной фазе исследовали на кварцевой капиллярной колонке (30 м × 0.25 мм), с толщиной пленки 0.5 мкм при 71 и 90°C. Удельная эффективность колонки по этилбензолу при 90°C составляла ~2000 тт/м.

Относительные времена удерживания сорбатов рассчитывали, используя в качестве стандарта этилбензол, а при расчете индексов удерживания за стандарт принимали *n*-спирты (C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>) [6]. Объем жидких проб не превышал 0.06–0.08 мкл. Температуру термостата колонки и температуру насыщения газа-носителя азота поддерживали с точностью ±0.5 К. Средняя квадратичная ошибка для значений времени элюирования анализируемых соединений (для четырех параллельных измерений) составляла 0.023–0.026 с.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты изменения фактора удерживания *K* от парциального давления паров воды  $p_{H_2O}$  в газе-носителе на капиллярной колонке с PEG-20M приведены в табл. 1. Как следует из представленных данных, фактор удерживания хроматографируемых соединений заметно изменяется при увеличении влажности газа-носителя, особенно резко в случае полярных соединений, образующих с водой водородные связи. Так, например, при 71°C значение *K* увеличивается с ростом парциального давления паров воды до 140 мм рт. ст. для пропанола на величину  $\Delta K = 0.4$  (30.5%), а для пентанола  $\Delta K = 1.76$  (27.5%). Для неполярных (*n*-алканы) и слабополярных (ароматические углеводороды) соединений с ростом влажности газа-носителя (140 мм рт. ст.) величины фактора удерживания уменьшаются (по сравнению с сухим газом-носителем); так, для ундекана  $\Delta K = -0.57$  (26.9%), а для *o*-ксилола  $\Delta K = -0.35$  (8.3%). Различие в поведении *n*-спиртов ( $dK/dp_{H_2O} > 0$ ) и углеводородов ( $dK/dp_{H_2O} < 0$ ) может быть использовано при качественной идентификации типа разделяемых соединений.

Механизм изменения удерживания при увеличении влажности газа-носителя можно представить себе следующим образом. Увлажнение газа-носителя приводит к растворению воды в НЖФ (PEG-20M) и, как следствие, к изменению ее хроматографических характеристик. В результате растворения в НЖФ полярной воды, склонной к образованию водородной связи с полярными хроматографируемыми соединениями, неподвижная фаза становится более полярной. Увеличение полярности НЖФ качественно должно влиять на удерживание хроматографируемых соединений следующим образом. Удерживание полярных соединений (например, спиртов) должно увеличиваться, а неполярных (например, углеводородов – алканов и ароматических) – уменьшаться, поскольку известно, что *n*-алканы и ароматические углеводороды очень плохо растворимы в воде. Наблюдаемая картина в изменении удерживания

**Таблица 1.** Изменение фактора удерживания *K* от парциального давления паров воды  $p_{H_2O}$  в газе-носителе при 71 и 90°C на капиллярной колонке с PEG-20M (толщина пленки НЖФ – 0.5 мкм)

Соединение	$p_{H_2O}$ , мм рт.ст.					
	0	57	80	140	0	140
	71°C				90°C	
Этанол	0.72	0.78	0.87	1.00	0.41	0.43
Декан	1.08	0.95	0.93	0.82	0.59	0.51
Пропанол	1.51	1.62	1.78	1.97	0.79	0.81
Ундекан	2.12	1.93	1.82	1.55	1.12	0.95
Этилбензол	2.91	2.73	2.71	2.66	1.56	1.44
<i>n</i> -Ксилол	3.07	2.93	2.80	2.79	1.65	1.51
Бутанол	3.15	3.38	3.66	3.96	1.54	1.58
<i>o</i> -Ксилол	4.25	4.08	3.96	3.90	2.22	2.05
Пентанол	6.26	7.01	7.52	7.98	1.99	3.06

соответствует приведенным выше качественным соображениям.

Рассмотрим полученные результаты в свете развитой ранее теории влияния газа-носителя на абсолютные величины удерживания [7] и полученных нами в [8] уравнений для описания зависимости относительных величин удерживания от природы и давления газа-носителя. Согласно [8], зависимость фактора удерживания хроматографируемого соединения  $K_i$  от природы и давления используемого газа-носителя в области небольших давлений (до 10–20 атм) может быть выражена следующими уравнениями:

$$K_i = K_{i0} + K_{i0}\beta_i p_{av} \quad (1)$$

$$\beta_i = \beta_g + \beta_1 \quad (2)$$

$$\beta_g = \frac{(2B_{12} - V_1^\infty)}{RT} \quad (3)$$

$$\beta_1 = \lambda \left[ 1 - \left( \frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_2} \right)_{x_2=0} \right] \quad (4)$$

$$p_{av} = p_0 \left[ \frac{3(p_i/p_0)^4 - 1}{4(p_i/p_0)^3 - 1} \right] \quad (5)$$

где  $K_{i0}$  – предельная (инвариантная) величина фактора удерживания при “нулевом” давлении газа-носителя [8];  $B_{12}$  – второй смешанный вириальный коэффициент газа-носителя и сорбата;  $V_1^\infty$  – парциальный мольный объем сорбата при его бесконечном разбавлении в НЖФ;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $\lambda$  – мольная растворимость газа-носителя в НЖФ;

**Таблица 2.** Сравнение экспериментальных ( $K_{N_2}^a$ ) и расчетных ( $K_{N_2}^p$ ) факторов удерживания при 71°C ( $R$  – коэффициент корреляции,  $X$  – сводная дисперсия)

Соединение	$K_{N_2}^a$	$K_{N_2}^p$	$g$	$R$	$X$
Этанол	0.72	0.70	0.002	0.98	0.023
Декан	1.08	1.07	-0.002	0.99	0.014
Пропанол	1.51	1.49	0.003	0.98	0.048
Ундекан	2.12	2.14	-0.004	0.99	0.025
Этилбензол	2.91	2.87	-0.002	0.93	0.049
<i>n</i> -Ксилол	3.07	3.07	-0.002	0.82	0.080
Бутанол	3.15	3.04	-0.006	0.98	0.074
<i>o</i> -Ксилол	4.25	4.22	-0.003	0.96	0.052
Пентанол	6.26	6.32	0.013	0.98	0.160

**Таблица 3.** Сравнение экспериментальных ( $\alpha^a$ ) и расчетных ( $\alpha^p$ ) величин относительного удерживания при температуре колонки 71°C (этилбензол – стандарт)

Соединение	$\alpha^a$	$\alpha^p$	$g$	$R$	$X$
Этанол	0.25	0.22	0.001	0.94	0.34
Декан	0.37	0.37	-0.0005	0.97	0.008
Пропанол	0.52	0.48	0.002	0.94	0.54
Ундекан	0.73	0.75	-0.001	0.98	0.017
Бутанол	1.08	1.01	0.004	0.94	0.107
Пентанол	1.90	2.01	0.087	0.97	0.143

$\gamma_1^\infty$  – коэффициент активности сорбата в НЖФ при бесконечном разбавлении;  $x_2$  – мольная доля газа-носителя, растворенного в НЖФ;  $p_{av}$  – среднее давление газа-носителя в хроматографической колонке;  $p_i$  – давление газа-носителя на входе в колонку;  $p_0$  – давление газа-носителя на выходе из колонки;  $\beta_i$  – общий коэффициент пропорциональности, обусловленный влиянием газа-носителя на величины удерживания;  $\beta_g$  и  $\beta_l$  – парциальные коэффициенты пропорциональности, обусловленные процессами взаимодействия газа-носителя и сорбата в газовой и жидкой фазах соответственно.

Полагая, что для рассматриваемой нами системы выполняется принцип аддитивности, рассмотрим зависимость фактора удерживания от давления паров воды. Для бинарного газа-носителя на основе уравнения (1) можно получить следующее линейное соотношение:

$$K_i = K_{N_2} + g p_{H_2O}, \quad (6)$$

где  $K_{N_2}$  – фактор удерживания для основного инертного газа-носителя  $N_2$ ;  $g$  – постоянный коэффициент. Зависимость (6) вполне удовлетворительно согласуется с экспериментом (см. табл. 2), причем величина  $K_{N_2}^p$ , полученная расчетным методом при обработке экспериментальных данных с помощью уравнения (6), хорошо согласуется с экспериментальной величиной  $K_{N_2}^a$ .

Поскольку в аналитической практике обычно используют относительное время удерживания и индекс удерживания, рассмотрим зависимость этих величин от парциального давления паров воды в газе-носителе. Как известно, для относительного времени удерживания справедливо следующее соотношение:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{K_{i(PEG)} + g_i p_{H_2O}}{K_{j(PEG)} + g_j p_{H_2O}}. \quad (7)$$

Для упрощения выражения для величины  $\alpha_{ij}$  разложим его в ряд Маклорена и ограничим разложение двумя первыми членами. После несложных преобразований получаем линейное уравнение

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij(PEG)} + g_{ij} p_{H_2O}, \quad (8)$$

где  $\alpha_{ij(PEG)}$  – относительное время удерживания при  $p_{H_2O} = 0$ ;  $g_{ij}$  – постоянный коэффициент.

Используя аналогичный подход для величин индекса удерживания, получаем следующее линейное уравнение:

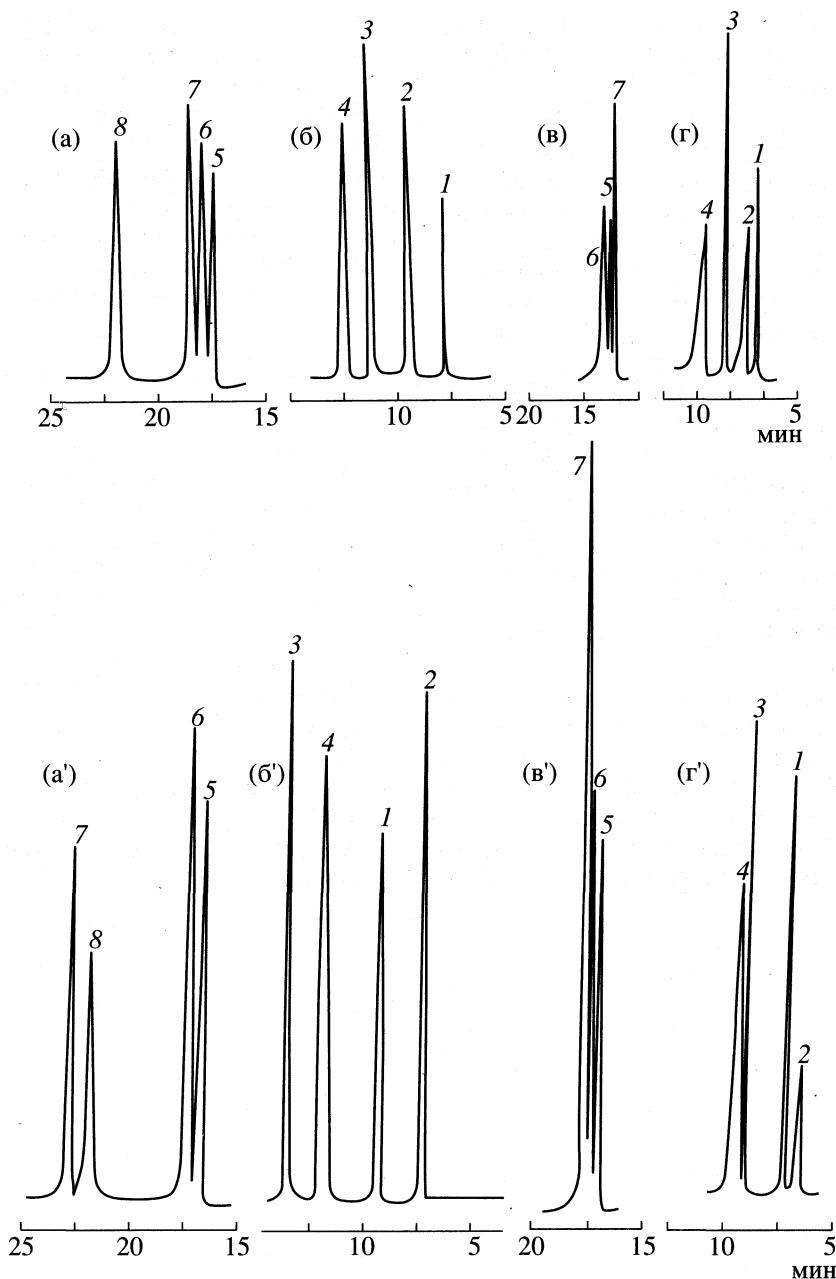
$$I_i = I_{i(PEG)} + g_I p_{H_2O}, \quad (9)$$

где  $I_{i(PEG)}$  – индекс удерживания при  $p_{H_2O} = 0$ ,  $g_I$  – постоянный коэффициент.

Следует отметить, что экспериментальные данные неплохо согласуются с линейными уравнениями (8) и (9) (см. табл. 3).

Таким образом, величины удерживания (фактор удерживания, относительное время удерживания, индекс удерживания) линейно зависят от парциального давления паров воды в газе-носителе. Это позволяет рассматривать полученные зависимости как обоснование возможности существенного изменения селективности капиллярной колонки при изменении концентрации полярного летучего соединения в газе-носителе. Полученные закономерности могут быть положены в основу нового принципа изменения селективности хроматографической колонки, который аналогичен принципу, давно используемому в жидкостной хроматографии.

При оценке обсуждаемого метода следует обратить внимание на следующие особенности установленных закономерностей: во-первых, изме-



Влияние давления паров воды на порядок элюирования компонентов разделяемой смеси. Условия анализа: кварцевая капиллярная колонка 30 м × 0.5 мм, НЖФ – PEG-20М, толщина пленки – 0.5 мкм, температура колонки 71°C (а, а', б, б'), 90°C (в, в', г, г'), газ-носитель – азот (а, б, в, г), азот + водяной пар (а', б', в', г'), а' – 70, б' – 165, в' – 140, г' – 140 мм рт. ст.; 1 – этанол, 2 – декан, 3 – пропанол, 4 – ундекан, 5 – этилбензол, 6 – *n*-ксилол, 7 – бутанол, 8 – *o*-ксилол.

нения селективности колонки существенно превышают ошибку эксперимента, и, во-вторых, наблюдаемые изменения селективности имеют разный знак изменения, т.е. удерживание для одной группы соединений увеличивается, а для других групп – уменьшается.

Экспериментально нами было показано, что при изменении концентрации паров воды в газовой фазе происходит не только существенное изменение удерживания разделяемых соединений, а

во многих случаях даже изменение порядка их элюирования из колонки.

На рисунке приведен ряд примеров изменения порядка элюирования хроматографируемых соединений при изменении содержания паров воды в газе-носителе ( $N_2$ ). Так, например, при использовании в качестве газа-носителя сухого азота этанол и пропанол элюируются из колонки раньше соответственно декана и ундекана, а при использовании в качестве газа-носителя влажного

азота (давление паров воды более 80 мм рт. ст.) декан и ундекан элюируются из колонки раньше указанных выше спиртов.

Рассматривая температурную зависимость удерживания, следует отметить, что повышение температуры существенно влияет на величину фактора удерживания  $K$  хроматографируемых соединений. Так, например, отношение  $\gamma_T = K(90^\circ\text{C})/K(71^\circ\text{C})$  составляет для чистого газа-носителя (азота): 0.57 для этанола, 0.52 для пропанола, 0.48 для пентанола, 0.53 для ундекана и 0.52 для *o*-ксилола, а для азота, содержащего  $\text{H}_2\text{O}$  (140 мм рт. ст.), – 0.43, 0.41, 0.38, 0.61 и 0.52 соответственно. Как следует из приведенных значений  $\gamma_T$ , характеризующих уменьшение фактора удерживания с температурой, при использовании влажного газа-носителя это влияние меньше для *n*-спиртов и одинаково для *n*-алканов и ароматических углеводородов. Поэтому программирование температуры должно приводить к иным результатам разделения при использовании влажного газа-носителя.

Таким образом, изменение состава подвижной фазы в газовой хроматографии позволяет существенно изменять селективность используемой капиллярной колонки. Этот метод, как и в жидкостной хроматографии, может быть успешно использован для управления хроматографическим процессом с целью улучшения разделения

анализируемых смесей. Изучение зависимости удерживания летучих органических соединений на капиллярной колонке с полиэтиленгликолем (НЖФ) в зависимости от содержания паров воды (0–140 мм рт. ст.) в инертном газе-носителе азоте подтверждают приведенное выше положение. Предположено, что программирование температуры с использованием влажного газа-носителя позволит получить разделение, отличное от получаемого на сухом газе-носителе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гишон Ж., Гийемен К.* Количественная газовая хроматография. М.: Мир, 1991.
2. *Высокоэффективная газовая хроматография / Под ред. К. Хайвер.* М.: Мир, 1993.
3. *Березкин В.Г., Руденко Б.А., Казимов Е.А. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 10. С. 2352.
4. *Березкин В.Г., Королев А.А.* // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 10. С. 1057.
5. *Березкина Л.Г., Сорокина Е.Ю., Шальгин Г.Ф.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 1124.
6. *Березкин В.Г.* Газо-жидко-твердофазная хроматография. М.: Химия, 1986.
7. *Conder J.R., Young C.L.* Physicochemical Measurement in Gas Chromatography. Chichester: J. Wiley, 1978.
8. *Berezkin V.G., Korolev A.A., Malukova I.V.* // J. Microcolumn Sep. 1996. V. 8. P. 389.

УДК 532.546

УРАВНЕНИЯ ДИНАМИКИ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭМУЛЬСИЙ  
ВОЛОКНИСТЫМ ФИЛЬТРОМ

© 1999 г. В. М. Бельков

Всероссийский научно-исследовательский институт железнодорожного транспорта, Москва  
Поступила в редакцию 31.10.96 г., после доработки 24.11.98 г.

Разработана модель динамики разделения эмульсий, стабилизированных поверхностно-активными веществами, проанализированы механизмы осаждения микрокапель эмульсий на элементарные волокна и получены кинетические уравнения для различных механизмов осаждения микрокапель. Проведено сопоставление теоретических и экспериментальных кривых.

Ранее была рассмотрена задача разделения эмульсий, не стабилизированных поверхностно-активными веществами (ПАВ) [1, 2]. Отличительной особенностью фильтрации нестабилизированных эмульсий через волокнистый материал является послойная “отработка” фильтра в процессе разделения из-за значительного размера микрокапель: 10 мкм и более. Во многих случаях загрязнения в воде образуются органическими кислотами, высшими спиртами или стабилизированными углеводородными эмульсиями, средний размер микросфер которых составляет приблизительно 0.1 мкм [3].

Как показали наши эксперименты, при фильтрации эмульсий олеиновой кислоты и декана, стабилизированных ионогенными и неионогенными ПАВ, проницаемость волокнистого фильтра в процессе разделения уменьшалась в 10–50 раз, а фронт осаждаемых микрокапель эмульсии в волокнистом материале имел диффузионно-размытый характер. В силу того, что размер микрокапель эмульсии крайне мал, для описания течения гетерогенной системы в волокнистом материале можно использовать уравнение баланса вещества динамики сорбции. Однако для того, чтобы произошел акт захвата микросферы сегментом волокнистого материала, поперечный размер которого составляет 5–15 мкм [2], хотя бы одна микросфера должна находиться в кубе с ребром 10 мкм. Отсюда находим минимальную концентрацию  $c = 5 \times 10^{-5}\%$  ( $\sim 0.4$  мг/л) эмульсий, до которой можно использовать термодинамику необратимых процессов.

Для описания течения сильно разбавленных эмульсий следует использовать аппарат теории вероятностей.

Если на концах колонки поддерживать постоянный перепад давления  $p$ , то процесс разделения будет описываться системой уравнений [1]

$$\frac{\partial \beta c}{\partial \tau} + \frac{\partial \beta u c}{\partial x} + \frac{\partial (1 - \beta) m}{\partial \tau} = D_d \frac{\partial^2 \beta c}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$m = \rho_d (\beta_0 - \beta), \quad m = F(c, m, u),$$

$$u = -\frac{K \partial p}{\eta \partial x}, \quad \int_0^L \frac{\partial p}{\partial x} dx = p^0, \quad (2)$$

где  $\beta(x, \tau)$  – текущая пористость в сечении  $x$ ;  $\tau$  – время,  $c$  – концентрация эмульсии в сечении  $x$ , кг/м<sup>3</sup>;  $u$  – линейная скорость фильтрации в сечении  $x$ ;  $m$  – концентрация микросфер на филаментах в сечении  $x$ , кг/м<sup>3</sup>;  $K(x, \tau)$  – проницаемость фильтра в сечении  $x$ , м<sup>2</sup>;  $\eta(x, \tau)$  – вязкость эмульсии;  $p(x, \tau)$  – давление эмульсии в сечении  $x$ ;  $L$  – длина колонны, заполненной волокнистым материалом;  $\rho_d$  – плотность дисперсной фазы;  $\beta_0$  – начальная пористость материала;  $p^0$  – избыточное давление в источнике эмульсии,  $D_d$  – коэффициент дисперсии.

Для нахождения решений системы уравнений (1), (2) необходимо найти вид функций  $K(x, \tau)$ ,  $p(x, \tau)$ ,  $\beta(x, \tau)$ .

1) Для описания функции проницаемости высокопористых материалов  $K(x, \tau)$  используются тормозная теория [4], веерная модель [5], метод случайных прямых [6]. Сопоставление экспериментальных значений проницаемости волокнистого материала СКВ [2] со значениями, полученными из уравнений тормозной теории [4], показало их удовлетворительное совпадение. Поэтому нами использовано уравнение Иберолла [4] для описания связи между проницаемостью, пористо-

стью и средним размером элементарного волокна или филамента

$$K(x, \tau) = \frac{3\beta d^2}{16(1-\beta)} \frac{2 - \ln(\rho_d u d / \eta \beta^2)}{4 - \ln(\rho_d u d / \eta \beta^2)}, \quad (3)$$

где  $d$  – средний размер филаментов.

Для стандартной скорости фильтрации 10–50 м/ч, плотности и вязкости жидкости  $\rho_d = 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и  $\eta = 10^{-3}$  Па с, пористости  $\beta = 0.95$ – $0.97$  и среднего размера филамента  $d = 2$  мкм уравнение (3) примет вид

$$K = K_0 \frac{\beta d^2 (1 - \beta_0)}{(1 - \beta) d_0^2 \beta_0}, \quad K_0 = \Xi \frac{\beta_0}{1 - \beta_0}, \quad (4)$$

$$\Xi = 7 \times 10^{-13} \text{ м}^2,$$

где  $K_0, \beta_0$  – начальные значения проницаемости и пористости волокнистого материала.

Зависимость (3) дает близкие к экспериментальным значениям проницаемости материала СКВ [2] вплоть до чисел Рейнольдса  $Re \geq 0.5$ , что соответствует скорости фильтрации  $u \geq 250$  м/ч. Для больших скоростей  $u > 250$  м/ч наблюдается незначительное возрастание проницаемости  $K$  по сравнению со значениями, определяемыми по уравнению (4), что, по нашему мнению, связано с расширением наименьших по площади сегментов, состоящих из филаментов, и усреднению их проницаемости за счет градиентов давлений, возникающих в волокнистом материале поперек линий тока жидкости. Для рассматриваемой задачи  $Re \leq 0.1$ .

Учитывая, что размер микросфер в 20 раз меньше среднего размера элементарных волокон, при прилипании микрокапель эмульсии к цилиндрическим филаментам образуются “улитки”. При этом изменяется не только форма, но и гидродинамика обтекания отдельного филамента. Поскольку подобные исследования не проводились, предположим, что отдельные филаменты покрываются равномерно микрокаплями эмульсии в форме “улитки”. Тогда будет происходить увеличение эффективного диаметра филамента и уменьшение доли свободного сечения материала или пористости и удельной поверхности

$$\beta_0 = 1 - \rho_n / \rho_m, \quad \beta = \beta_0 - m / \rho_d,$$

$$d = d_0 (1 + m \rho_m / \rho_n \rho_m)^{0.5}, \quad (5)$$

$$S_{уд} = S_{уд}^0 (1 + m \rho_m / \rho_n \rho_m)^{-0.5},$$

где  $d, d_0$  – новый и прежний средние диаметры филаментов,  $\rho_n$  – насыпная плотность волокнистого материала,  $\rho_m$  – плотность вещества волокнистого материала.

После подстановки выражений для эффективного диаметра  $d$  и пористости  $\beta$  из (5) в уравнение (4) получим

$$K(m) = K_0 [(1 - \beta_0)(1 - \bar{m}) \times (1 + \alpha \bar{m}) / \beta_0 (1 - \beta_0 + \bar{m})], \quad (6)$$

где  $\bar{m} = m / \rho_d$ ,  $\alpha = \rho_m / \rho_n$  ( $\alpha > 10$ ).

Проницаемость  $K$  волокнистого фильтра может изменяться не только за счет уменьшения пористости и эффективного диаметра филаментов, но и вследствие образования адсорбционных, сетчатых структур из молекул ПАВ в пространстве между близлежащими филаментами. В работе [7] при фильтрации раствора ПАВ через слой песчаника обнаружено только незначительное уменьшение проницаемости пористой среды. Авторы работы [8] наблюдали постоянное уменьшение проницаемости макропористого материала на порядок и ниже при прокачке через него раствора ПАВ.

Для определения влияния молекул ПАВ на проницаемость волокнистых материалов нами была поставлена серия опытов по фильтрации растворов ПАВ через цилиндрическую стеклянную колонку длиной 100 мм, заполненную кварцевой ватой марки СКВ. По мере фильтрации эмульсии неона в воде скорость течения через один час уменьшилась вдвое. Время защитного действия такого фильтра не превышает 20 мин. За такой срок проницаемость колонки за счет образования жидкокристаллических структур изменяется только в 1.2 раза. При прокачке 5%-ной эмульсии декана, стабилизированной неоналом, наибольшая величина  $m$ , которая поглощается колонкой, достигает 500–600 кг/м<sup>3</sup>, при этом проницаемость падает в шесть раз. Учтем изменение проницаемости волокнистого материала экспоненциальной зависимостью вида  $[1 - \exp(-\tau/\tau_0)]$ ,  $\tau_0 = 5210$  с. Тогда уравнение для проницаемости волокнистого материала примет вид

$$K = \theta [(\beta_0 - m)(1 + \alpha m) / (1 - \beta_0 + m)] \times [1 - \exp(\tau/\tau_0)], \quad \theta = K_0 [(1 - \beta_0) / \beta_0]. \quad (7)$$

Найденное выражение будет использовано для построения математической модели разделения эмульсии волокнистой средой.

2) Для нахождения кинетического уравнения (1.3), описывающего процесс поглощения микрокапель эмульсии элементарным объемом волокнистого материала  $m(x, \tau)$ , рассмотрим механизмы осаждения частиц на филаментах в потоке эмульсии. Таких механизмов несколько: гравитационное осаждение, центробежное осаждение, инерционный захват микрокапель, зацепление и диффузионное осаждение.

Гравитационное осаждение или седиментация происходит в результате действия сил тяжести, вы-



талкивания и сопротивления. Микросферы эмульсии диаметром 0.1 мкм и плотностью 900 кг/м<sup>3</sup> поднимаются в воде со скоростью  $2 \times 10^{-8}$  м/с. Средний размер сегментов, образованных пересечением филаментов, равен  $10^{-5}$  м [2]. При скорости фильтрации 50 м/ч время нахождения микрокапли в сегменте не превышает 0.4 с, а седиментационный сдвиг составит  $8 \times 10^{-9}$  м. Вклад гравитационного механизма в осаждение, таким образом, несущественный.

Центробежное осаждение наблюдается при криволинейном движении микросфер, обтекающих вместе с потоком жидкости элементарные волокна. Под действием центробежных сил микрокапли эмульсии отбрасываются на поверхность филаментов. В области существования закона Стокса скорость центробежного осаждения можно рассчитать, приравняв центробежную силу, развивающуюся при вращении жидкого потока вокруг филамента, стоксовой силе сопротивления

$$u = 2\rho_d r^2 v / 9\eta R, \quad (8)$$

где  $v$  – скорость вращения жидкого потока вокруг филамента,  $r$  – радиус филамента,  $R$  – радиус вращения жидкого потока.

Для скорости фильтрации 50 м/ч и радиуса филамента  $d \approx 2$  мкм скорость центробежного осаждения равна  $1.2 \times 10^{-10}$  м/с. Центробежным осаждением можно также пренебречь.

При обтекании филаментов потоком эмульсии вследствие инерции микрокапли продолжают двигаться поперек изогнутых линий тока и осаждаются на соседних филаментах – следующий механизм поглощения дисперсной фазы пористой средой [9]. Как показывают наши оценки, при скоростях фильтрации менее 250 м/ч инерционное осаждение практически не наблюдается.

В монографии [9] описан механизм, приводящий к разделению эмульсии, – это зацепление. Зацепление или касание наблюдается тогда, когда расстояние между микросферами и филаментами волокнистого материала равно или меньше эффективного радиуса действия сил межмолекулярного притяжения, возможно непосредственное столкновение микрокапель с филаментами. Для определения эффективности осаждения частиц за счет зацепления при вязком обтекании цилиндрической поверхности предложено следующее уравнение [9]:

$$w = (m_1 - m_2) / m_1 = \text{Re}^{0.0625} \lambda^2, \quad \lambda = r_m / r, \quad (9)$$

где  $m_1, m_2$  – масса эмульсии на входе и выходе элементарного объема волокнистого материала,  $r_m$  – средний радиус микросфер эмульсии.

Для скорости фильтрации эмульсии 50 м/ч радиуса микрокапель 0.1 мкм коэффициент эффективности осаждения равен  $W = 5 \times 10^{-4}$ .

И последний механизм осаждения микросфер эмульсии – диффузионный. Для расчета коэффициента эффективности диффузионного осаждения микрокапель на цилиндре при вязком обтекании используют полуэмпирическую зависимость вида [9]

$$w_d = 2.9(2 - \ln \text{Re})^{-0.33} \text{Pe}^{-0.66}, \quad \text{Pe} = ur/D, \quad (10)$$

где  $\text{Pe}$  – критерий Пекле,  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии ( $D = kT/6\pi\eta r_m$ ),  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура эмульсии. Для  $u = 10$ –50 м/ч величина  $w_d \approx 0.1$ .

Из анализа возможных механизмов осаждения микрокапель эмульсии на филаментах волокнистого материала следует, что для микросфер радиусом  $r_m < 0.5$  мкм наблюдается диффузионное осаждение, для микрокапель  $0.5 \text{ мкм} < r_m < 1 \text{ мкм}$  – смешанный механизм, диффузионный и зацеплением, для микрокапель радиусом  $1 \text{ мкм} < r_m < 10 \text{ мкм}$  – осаждение происходит зацеплением. Если размер микросфер превышает 10 мкм, то осаждение происходит по механизму, описанному в работе [1].

Поглощение микрокапель эмульсии для рассматриваемого случая – это внешнедиффузионный массоперенос, отличающийся тем, что центры захвата микросфер эмульсии находятся на внешней поверхности филаментов. Процесс поглощения микрокапель будет наблюдаться до тех пор, пока текущее значение концентрации дисперсной фазы в волокнистом материале  $m$  не достигнет равновесной концентрации  $m^*$ . В квазиравновесии увеличившиеся в размере капли “улитки” переходят в ундулоиды, которые в свою очередь деформируются, разрываются с уносом части массы ундулоиды потоком жидкости. Величина  $m^*$  определяется удельной поверхностью материала, краевым углом смачивания филаментов дисперсной фазой, скоростью фильтрации и геометрией укладки филаментов в материале.

Кинетика осаждения микрокапель на филаментах зависит от удельной поверхности материала  $S_{уд}$ , величины потока  $uc$  и коэффициента эффективности осаждения  $w$ . Скорость осаждения для  $\text{Re} < 1$  будет равна

$$dm/d\tau = \gamma_1 w S_{уд} uc, \quad (11)$$

где  $\gamma_1$  – коэффициент, учитывающий отличие поля скоростей при обтекании единичного цилиндра и сетки из цилиндров ( $\gamma_1 > 1$ ). Скорость обратного процесса – отрыва микросфер будет пропорциональна количеству поглощенного вещества  $m$ , скорости потока  $u$  и удельной поверхности волокнистого материала

$$dm/d\tau = -\gamma_2 u S_{уд} m, \quad (12)$$

где  $\gamma_2$  – коэффициент, зависящий от межфазного натяжения, вязкости и краевого угла оттекания.

Изменение массы "захваченных" микрокапель эмульсии для  $Re < 1$  в элементарном объеме за единицу времени с учетом выражений (11) и (12) можно записать в виде

$$dm/d\tau = S_{уд}u(\gamma_1wc - \gamma_2m). \quad (13)$$

При равновесии  $dm/d\tau = 0$ , откуда находим, что

$$\gamma_2 = \gamma_1wc^0(m^*)^{-1}, \quad (14)$$

где  $c^0$  – концентрация дисперсной фазы в источнике эмульсии.

С учетом соотношения (14) уравнение (13) примет следующий вид:

$$dm/d\tau = \gamma_1wS_{уд}uc^0(c/c^0 - m/m^*). \quad (15)$$

Переменные  $S_{уд}$ ,  $u$ ,  $m$ , входящие в уравнение (15), являются функциями времени, поэтому дифференциальное уравнение (15) не разрешается относительно  $m$ .

Решение поставленной краевой задачи и сопоставление модели с экспериментальными данными будут изложены в следующей работе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шатов А.А., Любименко В.А., Бельков В.М. // Коллоид. журн. 1992, № 5. С. 173.
2. Любименко В.А., Бельков В.М., Механик Т.В., Шатов А.А. // Там же. 1991. Т. 53. № 6. С. 1062.
3. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 348 с.
4. Шейдеггер А.Э. Физика течения жидкостей через пористые среды. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 249 с.
5. Бudyга А.К. // Коллоид. журн. 1992. Т. 54. № 5. С. 54.
6. Kirsh A.A., Stechkina I.B. // Fundamental of Aerosol Sci. N.Y.: J. Wiley, 1978. P. 165.
7. Kalpakci B., Klaus E.E., Schulze M.E. et al. // J. of Petrol. Eng. Soc. 1981. V. 21. № 6. P. 709.
8. Тумасян А.Б., Пантелеев В.Г. // Нефт. хоз-во. 1973. № 10. С. 37.
9. Ужов В.Н., Вальдберг А.Ю., Мягков В.И., Решидов И.К. Очистка промышленных газов от пыли. М.: Химия, 1981. 392 с.

**КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ**

УДК 532.546

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ  
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭМУЛЬСИЙ ВОЛОКНИСТЫМ ФИЛЬТРОМ**

© 1999 г. В. М. Бельков

Всероссийский научно-исследовательский институт железнодорожного транспорта, Москва  
Поступила в редакцию 31.10.96 г. После доработки 24.11.98 г.

Найдено решение задачи динамики разделения эмульсии волокнистым фильтром. Проведено сопоставление теоретических и экспериментальных кривых.

После нахождения функций проницаемости  $K(x, \tau)$ , пористости  $\beta(x, \tau)$  и уравнения поглощения микросфер эмульсии волокнистым материалом [1] можно перейти к решению краевой задачи динамики разделения эмульсии в колонке, заполненной волокнистым материалом.

Краевую задачу (1), (2), (4), (5), (7), (15) [1] следует дополнить начальными и граничными условиями

$$c(x, 0_+) = 0, \quad m(x, 0_+) = 0, \quad p(x, 0_+) = 0, \\ K(x, 0_+) = K_0, \quad \beta(x, 0_+) = \beta_0, \quad (1)$$

$$c(0_+, \tau) = c^0, \quad m'(0_+, \tau) = \gamma_1 w S_{уд} u c^0 (1 - m/m^*), \\ p(0_+, \tau) = p^0, \quad c(L, \tau) = m(L, \tau) = 0, \quad \tau < \tau_0, \quad (2)$$

где  $c^0$  – концентрация дисперсной фазы в источнике эмульсии,  $L$  – длина колонны. Остальные обозначения те же, что и в сообщении [1].

Введем безразмерные переменные и преобразуем систему уравнений (1), (2), (4), (5), (7), (12) из работы [1] и уравнения (1), (2)

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial \tilde{c}(\beta_0 - \tilde{m})}{\partial t} - \Omega \frac{\partial}{\partial X} \left[ \frac{(\beta_0 - \tilde{m})^2 (1 + \alpha \tilde{m}) \tilde{c} \partial \tilde{p}}{1 - \beta_0 + \tilde{m}} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial X} \right] + \\ & + \Psi \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \beta_0 + \tilde{m}) \tilde{m}] = D^* \frac{\partial^2}{\partial X^2} [(\beta_0 - \tilde{m}) \tilde{c}], \\ & \int_0^L \frac{\partial \tilde{p}}{\partial X} dX = -1, \\ & \frac{dm}{d\tau} = \xi \left( \frac{\partial \tilde{p}}{\partial t} \right) \frac{(\beta_0 - \tilde{m})(1 + \alpha \tilde{m})^{0.5}}{1 - \beta_0 + \tilde{m}} \left( \tilde{c} - \frac{\tilde{m}}{\tilde{m}^*} \right), \\ & c(X, 0) = m(X, 0) = p(X, 0) = 0, \\ & c(0, t) = 1, \quad p(0, t) = 1, \\ & c(1, t) = m(1, t) = p(1, t) = 0, \\ & \left. \frac{dm}{d\tau} \right|_{x=0} = \xi \left( \frac{\partial \tilde{p}}{\partial t} \right) \frac{(\beta_0 - \tilde{m})(1 + \alpha \tilde{m})^{0.5}}{1 - \beta_0 + \tilde{m}} \left( 1 - \frac{\tilde{m}}{\tilde{m}^*} \right), \end{aligned} \right\} (3)$$

где  $\tilde{c} = c/c^0$ ,  $X = x/L$ ,  $\tilde{m} = m/\rho_d$ ,  $t = \tau/\tau^*$ ,  $\tau^* = L/u_0$ ,  $u_0 = K_0 p^0 / \eta L$ ,  $\tilde{p} = p/p_0$ ,  $\Omega = \theta p^0 \tau^* / \eta L^2$ ,  $\Psi = \rho_d / c^0$ ,  $D^* = D_d \tau^* / L^2$ ,  $D_d$  – коэффициент дисперсии,  $\xi = \gamma_1 w \rho_d S_{уд}^0 K_0 p^0 c^0 (1 - \beta_0) / \beta_0 \eta L \rho_d$ ,  $\tilde{m}^* \approx 0.55$ .

Параметр  $\Psi$ , входящий в систему уравнений (3), изменяется для концентраций эмульсии  $c_0 \in 0.4-0.05$  кг/м<sup>3</sup> от 20 до 2500, параметр  $\alpha \in 10-15$ . Вид функции  $\partial p / \partial X$  приведен в работе [2], градиент давления в слое волокнистого материала приближенно можно считать равным  $-1$ .

Коэффициент дисперсии  $D_d$  микросфер диаметром  $10^{-7}$  м в волокнистой среде на один-два порядка меньше коэффициента молекулярной диффузии  $D$  (уравнение (10) в сообщении [1]) и равен  $\sim 5 \times 10^{-13} - 5 \times 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с. Значения приведенного коэффициента дисперсии  $D^*$  для  $p^0 = 10^5$  Па и начальной проницаемости  $K_0 \approx 2 \times 10^{-12}$  м<sup>2</sup> будут находиться в интервале  $(2.5 \times 10^{-9} - 2.5 \times 10^{-10})$ . Параметр  $\xi$  для  $L = 0.1$  м изменяется в пределах  $(10^{-7} - 10^{-3})$ . После несложных преобразований для  $\beta_0 = 0.95-0.97$  находим  $\Omega = (1 - \beta_0) / \beta_0 = 0.03-0.053$ .

С учетом вышеприведенных оценок значений параметров систему уравнений (3) можно упростить

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} [\tilde{c}(1 - \tilde{m}) + \Psi \tilde{m}^2] + \\ & + \Omega \frac{\partial}{\partial X} \left[ \frac{\tilde{c}(1 - \tilde{m})^2 (1 + \alpha \tilde{m})}{\tilde{m}} \right] = 0, \\ & \frac{d\tilde{m}}{dt} = \lambda \left( \tilde{c} - \frac{\tilde{m}}{\tilde{m}^*} \right) \frac{(1 - \tilde{m})(1 + \alpha \tilde{m})^{0.5}}{\tilde{m}}, \\ & c(X, 0) = m(X, 0) = p(X, 0), \\ & c(0, t) = p(0, t) = 1, \\ & c(1, t) = p(1, t) = m(1, t) = 0, \quad t < t^*, \\ & \left. \frac{d\tilde{m}}{dt} = \lambda \left( 1 - \frac{\tilde{m}}{\tilde{m}^*} \right) \frac{(1 - \tilde{m})(1 + \alpha \tilde{m})^{0.5}}{\tilde{m}}, \right\} (4)$$

где  $\lambda = \xi \tau^* / \rho_d$ ,  $t^* = \tau / \tau^*$ .

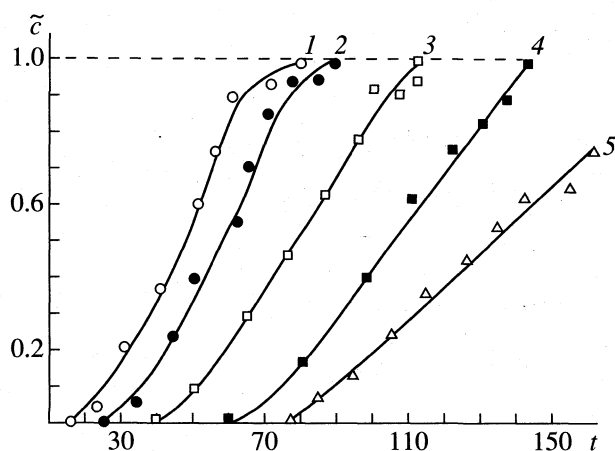


Рис. 1. Выходные концентрационные кривые при прокачивании через волокнистый фильтр эмульсий декана, стабилизированных неололом, с различными начальными концентрациями  $c^0$ : 1 – 5, 2 – 2, 3 – 1, 4 – 0.2, 5 – 0.05%.

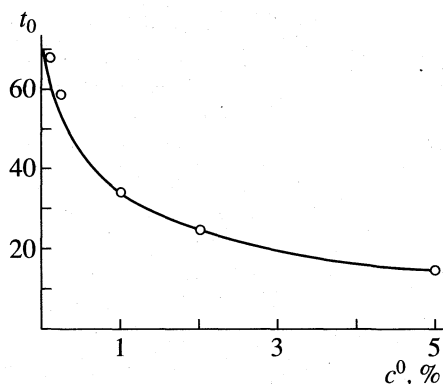


Рис. 2. График приведенных времен защитного действия волокнистого фильтра.

Решения краевой задачи (4) с функциональным краевым условием для  $L = 0.1$  м,  $\beta_0 = 0.957$ ,  $u_0 = 2.7 \times 10^{-3}$  м/с ( $Re = 0.05$ ),  $\eta = 10^{-3}$  Па с,  $c^0 = 0.05, 0.2, 1, 2, 5\%$  искали численным моделированием. Произведение параметров  $\gamma_1 w$  при проведении численного эксперимента выбирали таким образом, чтобы получаемые теоретические кривые изменения концентрации во времени в конце колонки были как можно ближе к экспериментальным точкам (минимизировали среднеквадратичные отклонения).

Для получения экспериментальных концентрационных выходных кривых  $c(L, \tau)$  при прокачивании эмульсии декана, стабилизированной неололом, использовали установку, которая описана

в работе [2]. В качестве фильтрующего материала выбрали кварцевый волокнистый материал марки СКВ, описанный в [2]. Длина колонки составляла 0.1 м.

На рис. 1 приведены теоретические кривые и нанесены экспериментальные точки выходных концентрационных кривых для разделения 0.05, 0.2, 1, 2, 5%-ных стабилизированных неололом эмульсий декана в воде. Перепад давления на колонке поддерживался постоянным и равным  $2 \times 10^3$  Па, начальная скорость фильтрации составляла 25 м/ч, начальная пористость была равна 0.957.

Теоретические кривые, полученные численным моделированием, и экспериментальные точки, как это видно на рис. 1, близки, это указывает на то, что теоретическая модель, разработанная в [1], в целом удовлетворительно описывает динамику разделения стабилизированных эмульсий в волокнистых фильтрах. Обострение границы концентрационной волны в фильтре не происходит вследствие того, что скорости движения малых концентраций эмульсии выше, чем больших.

После прохождения фильтра наблюдалось быстрое расслоение эмульсии благодаря эффекту коалесценции на элементарных волокнах материала. Вода после гравитационного расслоения содержала менее 0.5 мг/л декана. Для приведенных времен  $0 < t < t_0$  фильтр полностью задерживает микрокапли эмульсии, фоновая концентрация нефтепродуктов на выходе из колонки близка к предельной концентрации растворимости декана в воде. Для приведенных времен  $t > t_0$  волокнистый фильтр работает как высокоэффективная коалесцирующая загрузка, благодаря образованию объемных структур из молекул поверхностно-активных веществ. График зависимости приведенного времени  $t_0$  от начальной концентрации эмульсии  $c^0$  изображен на рис. 2.

При прокачивании через волокнистый фильтр эмульсии заполнялось до половины объема его порового пространства, и при этом средняя проницаемость фильтра уменьшалась в пять раз по сравнению с исходной. Поэтому использование простейшей зонной модели динамики разделения эмульсии [1] приводило бы к большим погрешностям.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельков В.М. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1517.
2. Шатов А.А., Любименко В.А., Бельков В.М. // Коллоид. журн. 1992. № 5. С. 173.

**КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ**

УДК 541.124

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ  
ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ.  
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РЕАКЦИИ**

© 1999 г. В. В. Шаповалов

*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского”, Обнинск*

Поступила в редакцию 21.01.98 г.

Изучено влияние температуры реакции на скорости расходования гексафторпропилена и образования продуктов (перфторполиэфирполипероксида, трифторацетилфторида, карбонилфторида и оксида гексафторпропилена) в диапазоне температур 213–303 К при различных давлениях кислорода и постоянной скорости инициирования. Рассчитаны эффективные энергии активации.

Низкотемпературное жидкофазное окисление гексафторпропилена – один из важнейших путей получения перфторполиэфиров, жидких олигомеров, обладающих уникальными термо- и химической стабильностью [1]. Основной продукт реакции – перфторполиэфирполипероксид (ПФПП), в структуре которого преобладают эфирные звенья  $-C_3F_6O-$  (имеется также некоторое количество эфирных звеньев  $-CF_2O-$ ,  $-CF(CF_3)O-$  и пероксидных звеньев), после ряда операций превращается в целевой перфторполиэфир. Образуются также низкомолекулярные побочные продукты – три-

фторацетилфторид  $CF_3COF$ , карбонилфторид  $COF_2$  и оксид гексафторпропилена  $C_3F_6O$ .

В литературе достаточно подробно рассмотрены кинетика и механизм этой реакции (см., например, [2–6]). Между тем, должного внимания влиянию температуры на скорости расходования гексафторпропилена и образования продуктов реакции уделено не было. Цель данного сообщения – восполнить этот пробел.

Процесс окисления проводили в сосуде из нержавеющей стали объемом 150 мл, в который загружали 50 г гексафторпропилена. Кислород из

**Таблица 1.** Значения скоростей ( $г/(л \cdot с) \times 10^3$ ), относительно которых рассчитывались величины  $w_{отн}$

$p_{O_2}$ , МПа	$T$ , К	Перфторэфир- полипероксид	$C_3F_6$ (расход)	$CF_3COF$	$COF_2$	$C_3F_6O$
0.10	213	3.19	2.99	0.03	0.04	0.05
0.29	258	11.56	12.96	1.19	0.50	1.14
0.49	243	6.50	6.49	0.41	0.19	0.19
0.98	228	4.40	4.64	0.38	0.18	0.27
1.47	243	9.18	10.04	1.02	0.39	0.53

**Таблица 2.** Эффективные энергии активации (кДж/моль) расходования гексафторпропилена и образования продуктов реакции при различных давлениях кислорода

Продукт	0.10 МПа, 213–303 К	0.29 МПа, 258–303 К	0.49 МПа, 243–303 К	0.98 МПа, 228–303 К	1.47 МПа, 243–303 К
$C_3F_6$ (расход)	$16 \pm 1$	$16 \pm 4$	$21 \pm 2$	$18 \pm 2$	$21 \pm 3$
ПФПП	$15 \pm 2$ (213–258К)	$16 \pm 5$ (258–288 К)	$23 \pm 3$ (243–273 К)	$22 \pm 2$ (228–273 К)	$17 \pm 5$
$CF_3COF$	$35 \pm 1$	$34 \pm 2$	$37 \pm 2$	$28 \pm 2$	$34 \pm 4$
$COF_2$	$29 \pm 1$	$33 \pm 1$	$35 \pm 2$	$26 \pm 2$	$38 \pm 3$
$C_3F_6O$	$39 \pm 2$	$38 \pm 2$	$45 \pm 4$	$24 \pm 2$	$28 \pm 3$

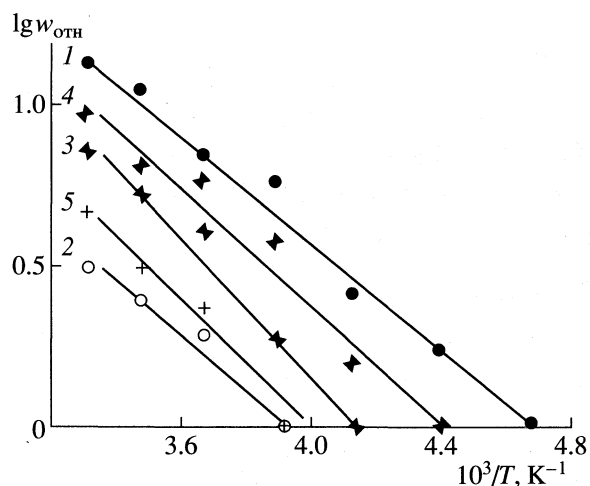


Рис. 1. Зависимости скорости расходования гексафторпропилена от температуры при давлениях кислорода: 1 – 0.10, 2 – 0.29, 3 – 0.49, 4 – 0.98, 5 – 1.47 МПа. Мощность дозы  $\gamma$ -излучения 0.9 Гр/с.

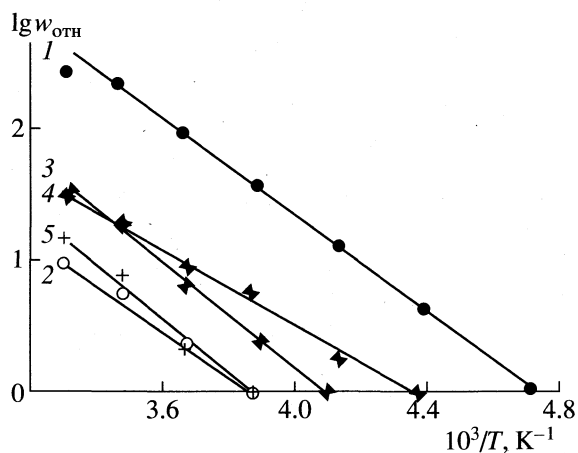


Рис. 3. Зависимости скорости образования трифторацетилфторида от температуры. Обозначения см. рис. 1.

баллона подавали через систему осушки, реагенты перемешивали магнитной мешалкой. Низкомолекулярные продукты реакции анализировали хроматографически [7] после их отгонки вместе с непрореагировавшими реагентами в вакуумную установку. Количество оставшегося в реакторе ПФПП определяли взвешиванием. Реакцию инициировали  $\gamma$ -излучением  $^{60}\text{Co}$ .

Зависимости скорости расходования гексафторпропилена и образования продуктов в арениусовых координатах приведены на рис. 1–5 ( $w_{\text{отн}}$  – относительная скорость). В табл. 1 приведены значения скоростей, относительно которых рассчитывались величины  $w_{\text{отн}}$ . Скорости определялись по касательным к кинетическим кривым в начальный момент времени. Из этих данных были рассчитаны эффективные энергии активации (табл. 2).

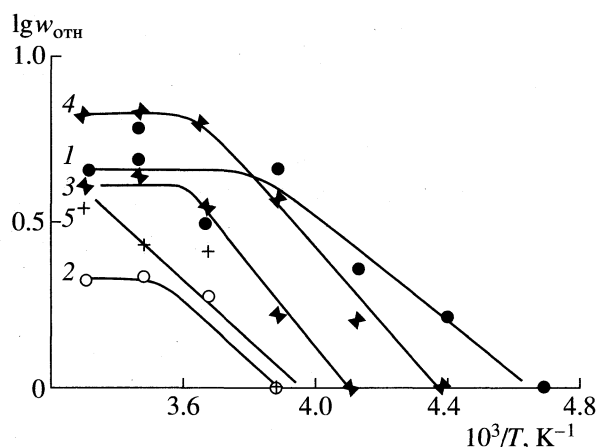


Рис. 2. Зависимости скорости образования ПФПП от температуры. Обозначения см. рис. 1.

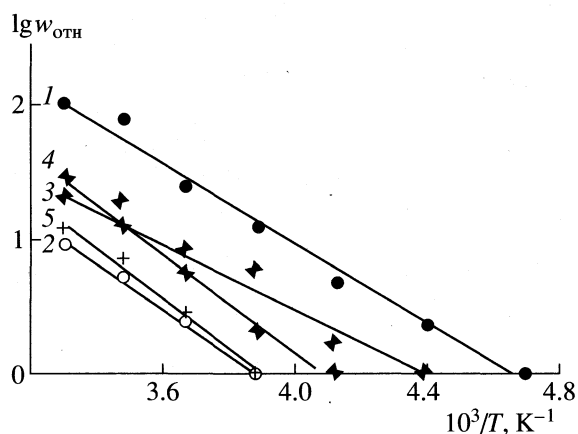


Рис. 4. Зависимости скорости образования карбонилфторида от температуры. Обозначения см. рис. 1.

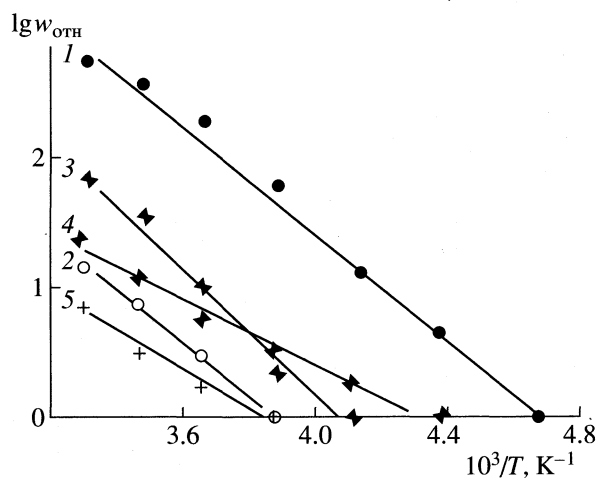


Рис. 5. Зависимости скорости образования оксида гексафторпропилена от температуры. Обозначения см. рис. 1.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономаренко В.А., Круковский С.П., Альбина А.Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М.: Наука, 1973. С. 50.
2. Sianesi D., Pasetti A., Fontanell R. et al. // Chim. Ind. 1973. V. 55. № 2. P. 208.
3. Shapovalov V.V., Poluektov V.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 38. № 1. P. 187.
4. Шаповалов В.В., Полуэктов В.А. // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 4. С. 325.
5. Шаповалов В.В., Полуэктов В.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 9. С. 2562.
6. Шаповалов В.В., Полуэктов В.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1992. Т. 28. № 3. С. 211.
7. Шаповалов В.В., Мезенцев А.И. // Завод. лаб. 1996. № 6. С. 9.

УДК 541.135

## ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ В РАСТВОРАХ $MgCl_2$ И $BaCl_2$

© 1999 г. Н. Д. Азизов, Т. С. Ахундов

Азербайджанская государственная нефтяная академия, Баку

Поступила в редакцию 19.05.98 г.

На основании собственных экспериментальных данных о вязкости водных растворов хлоридов магния и бария рассчитаны свободная энергия, энтальпия и энтропия активации вязкого течения.

Ранее [1] были получены экспериментальные данные о вязкости водных растворов хлоридов магния и бария в интервале температур 293.15–573.15 К, давлений 10–30 МПа и концентраций 0.111–1.037 М ( $MgCl_2$ ) и 0.097–0.895 М ( $BaCl_2$ ). Опыты проведены на установке, в основе которой лежит капиллярный метод. Погрешность полученных величин не превышает  $\pm 1.7\%$ . Составлены уравнения вязкости, которые описывают экспериментальные данные с погрешностью 1.5–1.7%.

Для получения сведений о структурных изменениях в растворах в процессе вязкого течения данные о вязкости можно обработать по методу Эйринга [2], основанному на теории абсолютных скоростей реакции. В процессе вязкого течения молекулы при движении относительно друг друга должны преодолевать энергетический барьер между двумя соседними положениями равновесия.

Свободная энергия активации вязкого течения рассчитывается по уравнению

$$\Delta G^\ddagger = RT \ln(\eta V / h N_A), \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\eta$  – динамическая вязкость,  $V$  – мольный объем раствора,  $h$  – постоянная Планка,  $N_A$  – число Авогадро.

Следует отметить, что метод [2] разрабатывался для жидкостей с простой структурой. Процесс вязкого течения жидкости, имеющей сложную внутреннюю структуру, в общем случае, требует знания дополнительной структурной энергии активации.

Мольный объем растворов рассчитывался на основе экспериментальных данных о плотности растворов  $MgCl_2$  [3] и  $BaCl_2$  [4]. Погрешность определения величин  $\Delta G^\ddagger$  практически не превышает погрешности определения вязкости (не более 2%).

На рисунке показаны температурные зависимости свободной энергии для растворов  $MgCl_2$  и  $BaCl_2$  различных концентраций. Эта функция имеет экстремальную зависимость от температуры с

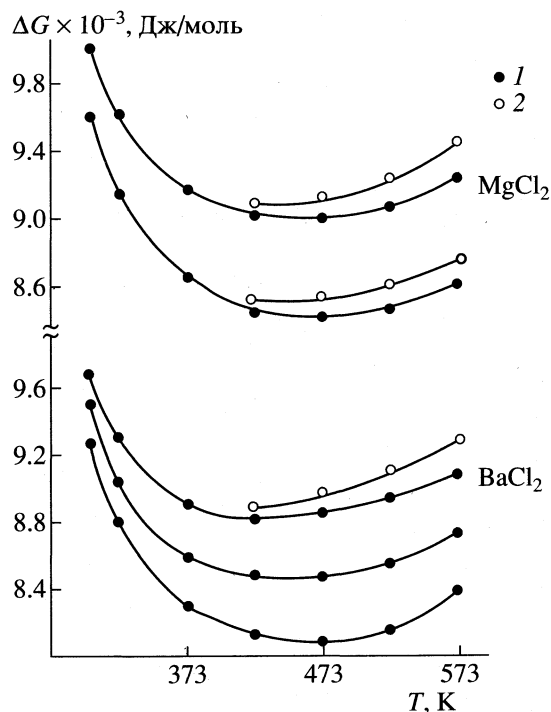
минимумом в области 450 К для  $MgCl_2$  и 425 К для  $BaCl_2$ . При низких температурах изменение давления практически не влияет на величину  $\Delta G^\ddagger$ , но при средних и высоких температурах повышение давления приводит к росту величины  $\Delta G^\ddagger$ . Введение новых порций соли сопровождается увеличением значений  $\Delta G^\ddagger$ .

Энтальпия и энтропия активации вязкого течения рассчитывается по уравнениям

$$\Delta H^\ddagger = -RT^2(\partial \ln v / \partial T), \quad (2)$$

$$\Delta S^\ddagger = (\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger) / T, \quad (3)$$

где  $v$  – кинематический коэффициент вязкости.



Температурные зависимости энергии активации в растворах  $MgCl_2$  и  $BaCl_2$ : 1 – 10, 2 – 30 МПа.



Таблица 1. Энтальпия ( $H \times 10^{-3}$ , Дж/моль) активации вязкого течения в водных растворах  $MgCl_2$  и  $BaCl_2$ 

$c$ , М	$p$ , МПа	303.15 К	323.15 К	348.15 К	373.15 К	423.15 К	473.15 К	523.15 К	573.15 К
$MgCl_2-H_2O$									
0.2	10	16.8	14.8	12.2	10.7	9.12	8.19	7.08	4.79
	30	16.6	14.7	12.1	10.6	8.90	7.90	6.87	5.08
0.5	10	17.0	14.9	12.4	10.9	9.29	8.43	7.49	5.66
	30	16.8	14.8	12.2	10.7	9.07	8.14	7.19	5.67
0.8	10	17.1	15.0	12.5	11.0	9.44	8.63	7.84	6.36
	30	16.9	14.9	12.3	10.8	9.22	8.30	7.45	6.13
1.0	10	17.1	15.1	12.5	11.0	9.53	8.76	8.03	6.71
	30	16.9	14.9	12.4	10.9	9.30	8.41	7.60	6.34
$BaCl_2-H_2O$									
0.2	10	16.7	14.6	12.0	10.5	8.84	7.88	6.73	4.39
	30	16.4	14.4	11.9	10.3	8.62	7.61	6.61	4.93
0.5	10	16.0	14.4	11.9	10.4	8.86	8.08	7.29	5.66
	30	15.8	14.2	11.7	10.2	8.63	8.08	7.05	5.81
0.8	10	15.5	14.1	11.7	10.3	8.87	8.23	7.71	6.60
	30	15.2	14.0	11.6	10.1	8.64	7.92	7.40	6.52

Таблица 2. Энтропия ( $S^\ddagger \times 10^{-3}$ , Дж/(моль К)) активации вязкого течения в водных растворах  $MgCl_2$  и  $BaCl_2$ 

$c$ , М	$p$ , МПа	303.15 К	323.15 К	348.15 К	373.15 К	423.15 К	473.15 К	523.15 К	573.15 К
$MgCl_2-H_2O$									
0.2	10	24.9	18.4	10.7	6.51	2.45	0.37	-1.85	-5.99
	30	24.2	18.1	10.4	6.10	1.84	-0.39	-2.46	-5.71
0.5	10	24.3	17.8	10.1	5.93	1.96	1.53	-1.85	-5.18
	30	23.6	17.4	9.75	5.51	1.32	-0.79	-2.68	-5.43
0.8	10	23.7	17.1	9.51	5.38	1.49	-0.32	-1.91	-4.60
	30	23.0	16.8	9.15	4.94	0.83	-1.22	-2.92	-5.33
1.0	10	23.3	16.7	9.13	5.02	1.19	-0.55	-2.00	-4.39
	30	22.6	16.3	8.75	4.57	0.51	-1.48	-3.11	-5.39
$BaCl_2-H_2O$									
0.2	10	24.4	17.8	10.1	5.84	1.69	-0.46	-2.76	-7.00
	30	23.7	17.4	9.70	5.36	1.03	-1.22	-3.22	-6.28
0.5	10	21.5	16.3	8.88	4.75	0.87	-0.88	-2.46	-5.40
	30	20.8	15.9	8.45	4.26	0.21	-1.68	-3.16	-5.41
0.8	10	19.0	14.9	7.76	3.76	0.10	-1.33	-2.37	-4.38
	30	18.3	14.5	7.32	3.26	-0.57	-2.18	-3.24	-4.83

Для вычисления производной  $d \ln \nu / dT$  использовались уравнения вязкости [1] и уравнения состояния [3], полученные на основании экспериментальных данных. Погрешность величин  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  составляет 6–7%. Значения  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  приведены в табл. 1 и 2.

Повышение температуры и давления приводит к уменьшению как  $\Delta H^\ddagger$ , так и  $\Delta S^\ddagger$ . Как известно, рост температуры вызывает разрыв водород-

ных связей между молекулами воды, что приводит к уменьшению структурно-активационной энергии при создании активированного комплекса, т.е. убывает. Подобная зависимость величины  $\Delta S^\ddagger$  от температуры связана с тем, что усиление теплового движения и, как следствие, разрыв водородных связей, повышая величину энтропии исходного состояния неподвижного раствора, приближает ее к величине энтропии активиро-

ванного комплекса ( $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  представляют собой разности между соответствующими термодинамическими функциями активированного комплекса и исходного состояния).

Как следует из таблицы, при температурах 425–440 К значения  $\Delta S^\ddagger$  переходят из области положительных значений в область отрицательных, т.е. наступает момент, когда энтропия исходного состояния становится больше энтропии активированного комплекса.

Увеличение давления вызывает искажение и разрушение структуры воды, т.е. увеличиваются величины энтальпии и энтропии в исходном состоянии неподвижного раствора, что приводит к уменьшению величин  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$ . Растворение соли сопровождается возрастанием энтальпии. Этот эффект особенно заметен при высоких температурах. Необходимо отметить, что значения энтальпии растворов  $\Delta H^\ddagger$  выше, чем энтальпии  $\Delta H_0^\ddagger$  у чистой воды при соответствующих параметрах состояния. Отчасти, это связано с упорядочивающим влиянием ион-дипольных взаимодействий (дальняя гидратация), вследствие чего энергетические затраты на образование вязкого течения возрастают.

Концентрационная зависимость энтропии  $\Delta S^\ddagger$  имеет более сложный характер. При 303–473 К

для растворов  $\text{BaCl}_2$  и 303–523 К для  $\text{MgCl}_2$  наблюдается уменьшение значения  $\Delta S^\ddagger$  с ростом содержания, а затем с повышением температуры влияние концентрации на величину  $\Delta S^\ddagger$  меняется на противоположное. Причиной увеличения энтропии при высоких температурах является уменьшение энтропии исходного состояния, что, в свою очередь, по-видимому, вызвано структурообразующим воздействием ионов на предразрушенную тепловым движением структуру растворителя. Сравнение энтропии активации в растворах и в чистой воде показывает, что при температурах до 473 К значения  $\Delta S^\ddagger$  растворов выше, а в области 473–573 К уже энтропия активации в растворах становится ниже, чем у воды.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азизов Н.Д., Ахундов Т.С. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 11. С. 1959.
2. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
3. Азизов Н.Д., Ахундов Т.С. // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. № 1.
4. Азизов Н.Д., Ахундов Т.С. // Изв. вузов. Нефть и газ. 1994. № 2. С. 50.

УДК 536.7

ЭМПИРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ  
ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 1999 г. В. С. Иориш

*Российская академия наук, Научно-исследовательский центр теплофизики импульсных воздействий  
Объединенного института высоких температур, Термоцентр им. В.П. Глушко, Москва*

Поступила в редакцию 16.06.98 г.

На основе рассмотрения известных вкладов в теплоемкость и анализа экспериментальных данных предложена эмпирическая формула зависимости теплоемкости от температуры для твердых органических веществ в интервале от комнатной температуры до точки плавления. Среднеквадратичная погрешность предложенной зависимости для веществ, данные для которых использовались при ее нахождении, составляет 0.5%, а максимальная – 1.2%. Проверка формулы для ряда веществ, данные для которых не использовались при ее получении, подтвердила ее хорошую точность.

Знание теплоемкости и ее температурной зависимости очень важно для описания термодинамических свойств веществ. Для оценки значений теплоемкости органических веществ при отсутствии экспериментальных данных обычно используется метод групповой аддитивности. Для газообразных веществ такой подход использовался уже много лет и соответствующие инкременты неоднократно уточнялись для широкого интервала температур от комнатной до 1500 К. Для органических веществ в твердом состоянии возможность аддитивного подхода показана лишь недавно в работе [1] при комнатной температуре.

Вопросы оценки температурной зависимости теплоемкости твердых органических веществ, насколько известно автору, до сих пор не рассматривались в литературе. Подход, аналогичный использованному для газов, здесь вряд ли применим, поскольку температуры плавления веществ различны и найти инкременты аддитивной схемы для набора заданных абсолютных температур невозможно. Вместе с тем актуальность решения этого вопроса не вызывает сомнения, так как игнорирование температурной зависимости теплоемкости может привести к ошибкам в оценке всех остальных термодинамических свойств при температурах выше комнатной. Особенно важен учет температурной зависимости теплоемкости для веществ с высокими температурами плавления, каковыми являются, например, полициклические ароматические углеводороды и полихлорированные дибензо-*n*-диоксины.

В настоящей работе кратко анализируются возможные вклады в теплоемкость твердого органического вещества и предлагается простая формула для описания температурной зависимости от комнатной температуры до температуры плавления ( $T_m$ ). При этом предполагается, что

значение теплоемкости при комнатной температуре известно из экспериментальных данных или может быть оценено по аддитивной или какой-либо другой схеме.

ФОРМУЛА ТЕМПЕРАТУРНОЙ  
ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Согласно теории теплоемкости твердых веществ, изобарная теплоемкость органических соединений может быть представлена в виде [2]

$$C_p = C_q + C_d, \quad (1)$$

где  $C_q$  – колебательная (фононная) составляющая, а  $C_d = C_p - C_v$  – составляющая, обусловленная объемным расширением вещества. Колебательный вклад обычно аппроксимируется функцией Дебая [2]  $n_f D(\Theta/T)$  с эмпирически подобранными характеристической температурой  $\Theta$  и числом степеней свободы  $n_f$ . Для большинства органических веществ значения характеристической температуры  $\Theta \leq 100$  К [3–8]. Это приводит к тому, что первый член в формуле (1) при температурах, близких к комнатной, становится постоянной величиной, поэтому вся температурная зависимость связана со второй составляющей, для которой хорошо известно общее теоретическое выражение:

$$C_p - C_v = -T(\partial V/\partial T)_p^2 / (\partial V/\partial p) = \\ = (3\alpha)^2 VT/\beta, \quad (2)$$

где  $\alpha$  – коэффициент линейного расширения, а  $\beta$  – коэффициент изотермической сжимаемости. Ввиду отсутствия их экспериментальных значений рассматриваемый вклад рассчитывается по приближенным соотношениям. Наиболее часто для

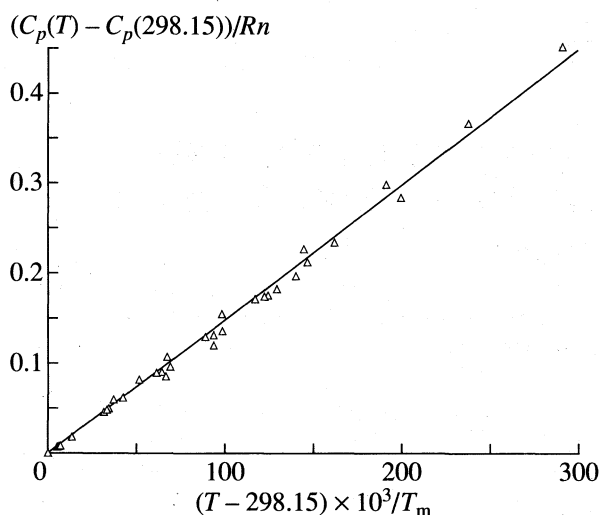


Рис. 1. Корреляция экспериментальных данных по теплоемкости твердых органических веществ в интервале температур от комнатной до точки плавления;  $y = (1.494 \pm 0.040)x$ ,  $\rho^2 = 0.997$ .

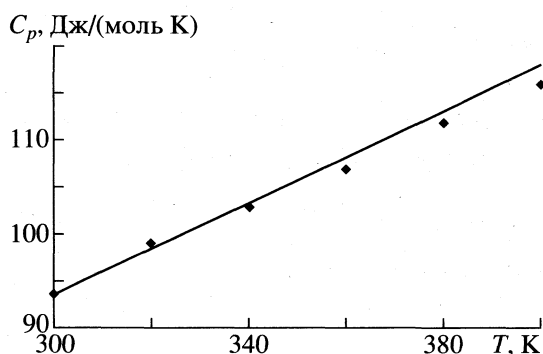


Рис. 2. Сравнение экспериментальных [9] и рассчитанных данных по теплоемкости мочевины.

неорганических веществ используется выражение Нернста–Линдемана [2]:

$$C_p - C_V \approx 0.0214 C_p^2 T / T_m. \quad (3)$$

Попытка использовать соотношение (3) для ряда органических веществ оказалась неудачной вследствие систематических отклонений вычисляемых значений от экспериментальных. Возможно, что причиной таких отклонений является дополнительный вклад от ангармонизма колебаний решетки, не учитываемый в исходной формуле (1). Известно, что этот вклад также линейно зависит от температуры и имеет часто отрицательное значение. Исходя из этого, для лучшего представления экспериментальных данных уравнение (3) было несколько изменено и записано в виде

$$C_p - C_V \approx \kappa RnT / T_m, \quad (4)$$

где  $\kappa$  – эмпирическая константа,  $R$  – газовая постоянная и  $n$  – число атомов в молекуле органического вещества. Подставляя (4) в (1) и учитывая практическое постоянство колебательного вклада при температурах выше комнатной, получим

$$C_p \approx \text{const} + \kappa RnT / T_m, \quad T_m \geq T \geq 298.15 \text{ К}. \quad (5)$$

Если значение теплоемкости при комнатной температуре известно, то выражение (5) может быть переписано в виде

$$C_p \approx C_p(298.15) + \kappa Rn(T - 298.15) / T_m, \quad (6)$$

$$T_m \geq T \geq 298.15 \text{ К}.$$

Ниже мы приведем результаты эмпирического анализа приложимости (6) к описанию теплоемкости в интервале температур от комнатной до точки плавления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по теплоемкости ряда органических веществ (дифенилового эфира [3], бифенила [4], дибензофурана [5], дибензотиофена [6], 1,4-дихлорбензола [7], тиантрена и феноксатиина [8]) в рассматриваемом интервале температур. Из графика видна хорошая корреляция ( $\rho^2 = 0.997$ ) данных и получается эмпирический коэффициент  $\kappa = 1.49 \pm \pm 0.04$ . Среднеквадратичная погрешность ( $\sigma$ ) описания экспериментальных данных по теплоемкости составила 0.5%, а максимальная погрешность ( $\delta_{\max}$ ) – 1.2%. Проверка предложенной формулы на примере карбамида [9] ( $\sigma = 1.0\%$ ,  $\delta_{\max} = 1.7\%$ ), 4,5,9,10-тетрагидропирена ( $\sigma = 1.7\%$ ,  $\delta_{\max} = 2.8\%$ ) и 1,2,3,6,7,8-гексагидропирена [10] ( $\sigma = 1.7\%$ ,  $\delta_{\max} = 2.7\%$ ) показана на рис. 2–4. Во всех случаях наблюдается хорошее описание экспериментальных данных. Следует особо отметить случаи структурных фазовых переходов, которые имеют место для 4,5,9,10-тетрагидропирена и 1,2,3,6,7,8-гексагидропирена [10]. Как видно из рис. 3 и 4, формула (6) хорошо передает среднее поведение теплоемкости в областях фазовых переходов.

Во всех рассмотренных выше случаях значение  $C_p(298.15)$  бралось из экспериментальных данных. В случае, когда оно получалось расчетным путем, погрешности оцененных по формуле (6) значений возрастали. Если учесть оценку погрешности расчетной теплоемкости при комнатной температуре, приведенную в [1], то общая возможная средняя погрешность может быть оценена 3–5%, а максимальная – 7–10%. При этом следует особо отметить, что приводимые в настоящей работе оценки погрешностей не учитывают структурных фазовых переходов, в области которых погрешность может оказаться существенно больше.

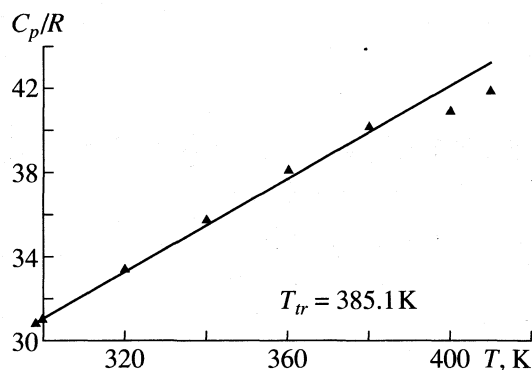


Рис. 3. Сравнение экспериментальных [10] и рассчитанных данных по теплоемкости 4,5,9,10-тетрагидроперена.

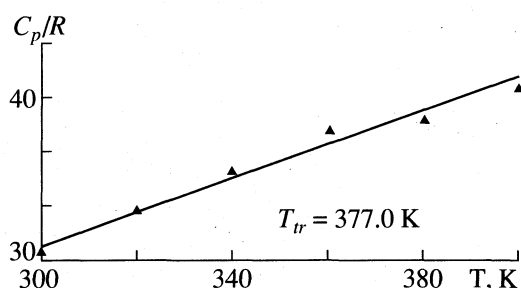


Рис. 4. Сравнение экспериментальных [10] и рассчитанных данных по теплоемкости 1,2,3,6,7,8-гексагидроперена.

Предложенное эмпирическое выражение для зависимости теплоемкости от температуры оказалось весьма удачным для представления экспериментальных данных для исследуемых твердых

органических веществ. Использование данных для большего количества веществ, вероятно, изменит полученный эмпирический коэффициент, но вряд ли поставит под сомнение общий вывод о применимости предложенного выражения. Интересным вопросом, требующим дальнейшего исследования, является применимость полученного выражения для температур ниже комнатной.

Настоящая работа выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 96-02-16223 и № 96-07-89026). Автор выражает благодарность Г.А. Бергману за плодотворные дискуссии в ходе работы и рецензентам за ценные замечания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Domalski E.S., Hearing E.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 22. P. 805.
2. Жданов Г.С. Физика твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1962.
3. Furukawa G.T., Ginnings D.C., McCoskey R.E., Nelson R.A. // J. Res. NBS. 1951. V. 46. P. 195.
4. Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguyen A., Steele W.V. // J. Chem. Thermodyn. 1989. V. 21. P. 1307.
5. Chirico R.D., Gammon B.E., Knipmeyer S.E. et al. // Ibid. 1990. V. 22. P. 1075.
6. Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguyen A., Steele W.V. // Ibid. 1991. V. 23. P. 431.
7. Dworkin A., Figuiere P., Ghelfenstein M., Szwarc V. // Ibid. 1976. V. 8. P. 835.
8. Steele W.V., Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguyen A. // Ibid. 1993. V. 25. P. 965.
9. Козыро А.А., Далидович С.В., Красулин А.П. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 7. С. 1456.
10. Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguyen A. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 1993. V. 25. P. 729.

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТЕТРАБРОМИДА ГЕРМАНИЯ  
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 5–315 К

© 1999 г. Г. А. Березовский, Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, И. Е. Пауков

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск

Поступила в редакцию 02.07.98 г.

Методом низкотемпературной адиабатической калориметрии в интервале 5–315 К впервые исследована температурная зависимость теплоемкости тетрабромиды германия  $\text{GeBr}_4$ . На основе полученных результатов рассчитаны термодинамические функции: абсолютная энтропия, разность энтальпий и приведенная энергия Гиббса. Для стандартных условий получено:  $S^\circ(298.15 \text{ К}) = 247.4 \pm 0.2 \text{ Дж}/(\text{моль К})$ ,  $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 29360 \pm 30 \text{ Дж}/\text{моль}$ ,  $\Phi^\circ(298.15 \text{ К}) = 148.9 \pm 0.2 \text{ Дж}/(\text{моль К})$ . Изучен процесс плавления тетрабромиды германия и получены его термодинамические характеристики:  $T_m = 299.27 \pm 0.01 \text{ К}$ ,  $\Delta_m H^\circ(T_m) = 12850 \pm 30 \text{ Дж}/\text{моль}$ ,  $\Delta_m S^\circ(T_m) = 42.94 \pm 0.05 \text{ Дж}/(\text{моль К})$ .

Широкое применение галогенидов германия в химических транспортных реакциях, а также использование их в качестве исходных материалов для синтеза основных классов германийорганических соединений определяют необходимость изучения термодинамических характеристик этих веществ. В предыдущих публикациях [1, 2] нами были представлены результаты исследования тетра- и диоксидов германия. Данная работа посвящена исследованию теплоемкости и определению теплоты плавления высокочистого тетрабромиды германия в интервале 5–315 К. В настоящее время в литературе имеются лишь оценочные величины:  $S^\circ(298.15 \text{ К}) = 250 \pm 2.6 \text{ Дж}/(\text{моль К})$ ,  $\Delta_m H^\circ = 12000 \pm 2100 \text{ Дж}/\text{моль}$  [3].

Тетрабромид германия синтезировали из элементов в вакуумированном кварцевом реакторе с последующей очисткой полученного продукта путем вакуумной сублимации по методике [4]. Исходными веществами для синтеза служили монокристаллический германий марки ГПЗ “ос. ч.” (концентрация остаточных примесей  $2 \times 10^{-12} \text{ ат}/\text{см}^3$ ) и бром марки “х. ч.” (содержание основного вещества 99.99%), дополнительно очищенный вакуумной перегонкой.

Для идентификации вещества использовали методы химического и спектрального анализов. Содержание брома определяли посредством потенциометрического титрования раствором  $\text{AgNO}_3$ , а германий определяли весовым методом в форме  $\text{GeO}_2$ . Результаты химического анализа  $\text{GeBr}_4$  (в мас. %): Ge –  $18.63 \pm 0.20$  (рассчитано 18.49), Br  $81.32 \pm 0.35$  (рассчитано 81.51). Указанная погрешность соответствует 95%-ному уровню достоверности. Инфракрасный спектр синтезированного образца согласуется (в пределах ошибки измерений) с литературными данными для  $\text{GeBr}_4$  [5]. Результаты атомно-эмиссионного спектраль-

ного анализа показали присутствие в образце  $6 \times 10^{-4} \text{ мас. \% Si}$  и содержание элементов Cu, In, Ag, Mo, As, Pb, Fe, Sb, Ni, Cr, Al, P, Zn – на уровне  $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5} \text{ мас. \%}$ . Таким образом, синтезированный образец представлял собой индивидуальное соединение стехиометрического состава с содержанием примесей менее, чем 0.05 мас. %.

Для измерения изобарной теплоемкости  $\text{GeBr}_4$  была использована та же калориметрическая установка, в которой ранее исследовался  $\text{GeI}_2$  [2]. Поскольку  $\text{GeBr}_4$  неустойчив на воздухе, загрузка его в никелевую калориметрическую ампулу производилась в сухой камере, заполненной аргоном. Масса образца составляла 7.793 г. В интервале температур от 5 до 315 К было проведено 72 калориметрических опыта, включая три эксперимента по определению температуры и энтальпии плавления.

Как и для  $\text{GeI}_2$  [2], сглаживание экспериментальных данных по температурной зависимости теплоемкости проводили с помощью аппроксимирующих сплайнов. Средние отклонения экспериментальных значений теплоемкости от сглаженной кривой  $C_p(T)$  составили соответственно 0.20, 0.11 и 0.05% в интервалах 5–20, 20–70 и 70–285 К. Выше 285 К теплоемкость начинает быстро возрастать, что связано с эффектом предплавления. Теплоемкость жидкой фазы от 303 до 315 К постоянна с точностью, лучше 0.1%. Реально измеряемая величина  $C_s$  (теплоемкость при давлении насыщенного пара) приравнивалась к величине  $C_p$ , так как различие между этими величинами вблизи температуры плавления по нашей оценке составляет менее 0.1%, и поэтому в нашем случае им можно пренебречь. Экспериментальные значения теплоемкости приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Экспериментальные значения теплоемкости тетрабромид германия ( $C_p^\circ$ , Дж/(моль К),  $M = 392.206$ )

$T, K$	$C_p^\circ$	$T, K$	$C_p^\circ$	$T, K$	$C_p^\circ$	$T, K$	$C_p^\circ$
серия 1		261.41	128.7	17.61	28.44	$\Delta_m H^\circ$ , опыт 1	
84.62	88.60	271.05	130.3	19.74	32.85	302.92	155.5
91.20	91.36	278.96	131.8	22.09	37.29	305.88	155.6
99.10	94.33	серия 2		24.40	41.34	310.16	155.6
107.12	97.38	59.06	76.14	26.70	45.17	314.41	155.6
115.57	99.94	63.63	78.68	32.21	52.73	серия 5	
124.73	102.7	69.34	81.50	35.49	56.74	292.58	139.3
133.73	105.2	75.09	84.38	39.64	61.19	295.30	155.3
142.87	107.5	80.83	87.02	43.98	65.13	$\Delta_m H^\circ$ , опыт 2	
152.19	109.8	86.64	89.50	48.07	68.55	303.14	155.6
161.68	111.8	серия 3		52.32	71.82	$\Delta_m H^\circ$ , опыт 3	
171.38	113.7	5.07	1.643	56.67	74.88	серия 6	
180.82	115.6	6.01	2.781	серия 4		298.17	605.1
190.05	117.0	7.11	4.381	277.37	131.1	серия 7	
199.56	118.7	8.14	6.028	281.16	131.7	296.36	192.9
209.33	120.6	9.25	8.206	284.92	132.2	296.95	224.5
219.34	122.3	10.48	10.90	288.68	133.6	297.42	276.3
229.60	123.7	11.99	14.62	292.41	137.5	297.84	379.3
240.07	125.8	13.78	19.36	295.34	152.7		
250.81	127.0	15.72	24.26				

Энтальпия плавления образца  $GeBr_4$  рассчитывалась по формуле [6]

$$\Delta_m H^\circ = (1/n)[Q - \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4],$$

где  $n$  – молекулярная доля вещества, (г/моль),  $Q$  – количество теплоты, необходимое для перевода вещества, находящегося в калориметрической ампуле, из твердого состояния при температуре начала калориметрического опыта ( $T_1$ ) в жидкое при температуре конца калориметрического опыта ( $T_2$ ),  $\Delta H_1$  – теплота, затраченная на нагревание ампулы от  $T_1$  до  $T_2$ ,  $\Delta H_2$  – теплота, затраченная на нагревание твердого вещества от  $T_1$  до температуры плавления образца  $T_m$  и на нагревание жидкого вещества от  $T_m$  до  $T_2$ ,  $\Delta H_3$  – поправка на предплавление,  $\Delta H_4$  – поправка на теплообмен во время проведения калориметрического опыта. Для определения энтальпии плавления было проведено три эксперимента (табл. 2).

При обработке результатов осуществлена линейная экстраполяция регулярной части теплоемкости твердой фазы к  $T_m$  от 285 К. Второй эксперимент был сделан с прерыванием нагрева через определенные интервалы времени по методике, описанной в [6]. Такая методика позволяет оценить температуру плавления  $T_m^\circ$  абсолютно чистого вещества, температуру плавления

данного образца  $T_m$  и количество примесей в образце. В результате проведения этого эксперимента найдено, что величина  $T_m = 299.27 \pm 0.01$  К, а  $T_m^\circ = 299.29 \pm 0.01$  К. Количество примесей  $N$  находили по формуле

$$N = \Delta_m H(T_m^\circ - T_m)/R(T_m^\circ)^2.$$

По результатам расчетов  $N = 0.035$  мол. %, что хорошо согласуется с результатами вышеприведенных анализов образца  $GeBr_4$ . Энтальпия плавления, рассчитанная как  $\Delta_m H^\circ/T_m$ , составляет  $42.94 \pm \pm 0.05$  Дж/(моль К). Следует отметить, что параметры плавления  $GeBr_4$  (температура, энтальпия и энтропия) близки по абсолютной величине к таким

**Таблица 2.** Определение энтальпии плавления по результатам трех экспериментов

Опыт	$T_1, K$	$T_2, K$	$Q, Дж$	$\Delta_m H^\circ, Дж/моль$
1	296.42	302.09	324.71	12856
2	296.64	301.53	314.35	12816
3	295.33	302.95	342.06	12875

Примечание. Среднее значение энтальпии плавления составляет  $12850 \pm 30$  Дж/моль.

**Таблица 3.** Основные термодинамические функции  $\text{GeBr}_4$  ( $C_p^\circ(T)$ ,  $\Phi^\circ(T)$ ,  $S^\circ(T)$ , Дж/(моль К),  $H^\circ(T)-H^\circ(0)$ , Дж/моль)

$T, \text{K}$	$C_p^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$
5	(1.58)	(1.97)	(0.526)	(0.132)
10	9.820	28.01	3.814	1.013
15	22.41	108.1	10.13	2.927
20	33.38	248.6	18.14	5.712
25	42.36	438.6	26.59	9.041
30	49.79	669.6	34.99	12.67
35	56.15	934.8	43.15	16.44
40	61.52	1229	51.01	20.28
45	66.05	1549	58.53	24.11
50	70.04	1889	65.70	27.91
60	76.65	2624	79.07	35.34
70	81.88	3417	91.29	42.48
80	86.63	4260	102.5	49.29
90	90.86	5148	113.0	55.79
100	94.72	6076	122.8	62.01
120	101.3	8039	140.6	73.65
140	106.8	10120	156.7	84.39
160	111.4	12310	171.3	94.35
180	115.4	14580	184.6	103.7
200	118.8	16920	197.0	112.4
220	122.3	19330	208.5	120.6
240	125.7	21810	219.3	128.4
260	128.4	24350	229.4	135.8
280	131.7	26950	239.1	142.8
298.15	$133.6 \pm 0.1$	$29360 \pm 30$	$247.4 \pm 0.2$	$148.9 \pm 0.2$
299.27	133.7	29510	247.9	149.3
299.27	155.5	42360	290.8	149.3
300	155.5	42470	291.0	149.6
305	155.7	43250	293.8	152.0
310	155.7	44030	296.3	154.3
315	(155.7)	(44800)	(298.8)	(156.6)

же параметрам плавления  $\text{SnBr}_4$ :  $302.25 \pm 0.01 \text{ K}$ ,  $12150 \pm 30 \text{ Дж/моль}$ ,  $40.2 \pm 0.1 \text{ Дж/(моль K)}$  соответственно [7].

С использованием сглаженной зависимости  $C_p(T)$  проведен расчет величин абсолютной энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса, значения которых при некоторых выбранных температурах приведены в табл. 3. Указанные в ней погрешности термодинамических функций при стандартной температуре оценены так же, как и для  $\text{GeI}_2$  [2].

Использование в работе чистых образцов и проверенных методик измерений позволяют говорить об отсутствии существенных систематических ошибок в полученных термодинамических характеристиках тетрабромида германия.

Точность полученных величин позволяет рекомендовать их для выполнения термодинамических расчетов, необходимых при проведении химических транспортных реакций и направленно-го синтеза германийорганических соединений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пауков И.Е., Миненков Ю.Ф., Наумов В.Н., Зеленина Л.Н. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1367.
2. Березовский Г.А., Зеленина Л.Н., Титов В.А., Пауков И.Е. // Там же. 1997. Т. 71. № 10. С. 1904.
3. Гурвич Л.В. ИВТАНТЕРМО – автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ // Вестн. АН СССР. 1983. № 3.
4. Коковин Г.А., Стенин Ю.Г., Попов А.П., Жамская Н.Н. // А. с. 521230 СССР // Б. И. 1976. № 26.
5. Thomas T.E., Orville-Thomas W.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. P. 839.
6. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. // Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. II. С. 252, 356.
7. Березовский Г.А., Стенин Ю.Г., Пауков И.Е. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 4. С. 983.



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КВАЗИРЕГУЛЯРНОГО РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТОВ

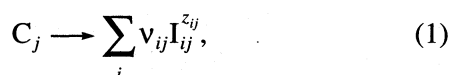
© 1999 г. А. М. Кутьин, Д. В. Пядушкин, А. Д. Зорин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 20.07.98 г.

Предложена термодинамическая аппроксимационная модель, которая осуществляет совместное описание коэффициентов активностей, энтальпий растворения в широкой области концентраций растворенных веществ, а также их стандартных характеристик образования в растворе. Показано что кроме согласованной обработки экспериментальных данных, это позволяет установить взаимосвязь термодинамических свойств индивидуальных электролитов с характеристиками их ионных составляющих в многокомпонентных растворах.

Согласно ионной концепции в термодинамике электролитов, фрагменты растворенных гетерополярных соединений (индекс  $1 \leq j \leq J$ ) в результате взаимодействия с растворителем ( $j = 0$ ) образуют положительные и отрицательные ионы (индекс  $i$ ) с целыми зарядовыми числами  $z_{ij}$  (электрохимические валентности  $i$ -х ионов в  $j$ -м соединении). Уравнение такого процесса имеет вид



где  $C_j$  и  $I_{ij}$  – символы растворенных компонентов и образованных из них ионных форм. Числа ионов  $\nu_{ij}$  и валентности  $z_{ij}$  связаны условием электронейтральности

$$\sum_i \nu_{ij} z_{ij} = 0$$

для каждого компонента  $0 \leq j \leq J$ . Энергия Гиббса определенной таким образом системы имеет вид

$$G = \sum_j n_j \bar{G}_j^\circ + RT \sum_{j,i} n_{ij} \ln x_{ij} + \Delta G_{вз}, \quad (2)$$

где  $\bar{G}_j^\circ$  и  $n_j$  – мольные энергии Гиббса и числа молей исходных индивидуальных компонентов раствора,  $n_{ij} = \nu_{ij} n_j$  – число молей  $i$ -х ионов, образовавшихся при растворении  $n_j$  молей  $j$ -го компонента,  $x_{ij} = n_{ij}/\bar{n}$  – соответствующая ионная доля из общего числа ионов

$$\bar{n} = \sum_{j,i} n_{ij} = \sum_{j,i} \nu_{ij} n_j = \sum_j \bar{\nu}_j n_j,$$

а  $\bar{\nu}_j = \sum_i \nu_{ij}$  – суммарное число положительных и отрицательных ионов, образовавшихся при диссоциации  $j$ -го компонента.

Концентрационная и температурная зависимости избыточной энергии Гиббса  $\Delta G_{вз}$  конкретизирована выражением, соответствующим квазирегулярному раствору:

$$\Delta G_{вз} = \Delta H_{вз} (1 - \alpha T), \quad (3)$$

где  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности между избыточными энтропией и энтальпией  $\Delta S_{вз} = \alpha \Delta H_{вз}$ . При этом для энтальпии взаимодействия (смешения) предлагается многокомпонентное обобщение ван-лааровской бинарной формы [1]:

$$\Delta H_{вз} = \left( \sum_{j=0}^J (h_j n_j)^{-1/d} \right)^{-d}, \quad (4)$$

где  $d$  – степенной параметр обобщенной функциональной зависимости энтальпии смешения от состава. Его значение в исходной зависимости для двухкомпонентной смеси  $d = 1$ .

Следующее из формулы (4) выражение для парциальной энтальпии  $j$ -го компонента  $\Delta H_j = (\partial(\Delta H_{вз})/\partial n_j)_{n_{k \neq j}}$  в результате дифференцирования имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta H_j &= h_j \left( 1 + \sum_{k \neq j} (h_j n_j / h_k n_k)^{1/d} \right)^{-d-1} = \\ &= h_j \left( 1 + \sum_{k \neq j} (h_j x_j / h_k x_k)^{1/d} \right)^{-d-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом, каждый из набора коэффициентов  $h_j$  в выражении (4), с одной стороны, имеет

## Модельные параметры бинарных растворов электролитов

Раствор	$-h_0$ , кДж/моль	$-h_1$ , кДж/моль	$d$	$\alpha \times 10^3$ , K $^{-1}$	$\bar{v}_0 \times 10^3$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	8.926	19.49	0.893	0.912 *	92
NaI-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	21.88	24.96	2.338	-2.36	0.241
LiBr-H <sub>2</sub> O	69.69	48.14	1.063	-5.28	19.8
CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	46.93	76.41	1.021	-3.47	7.87

смысл предельного ( $x_j \rightarrow 0$ ) значения парциальной энтальпии компонента, а с другой, как следует из (4), — численно равен энтальпии растворения одного моля  $j$ -го компонента при бесконечном его разведении:

$$\Delta H_j(x_j \rightarrow 0) = h_j = \Delta H_{\text{вз}}(n_j = 1, n_0 \rightarrow \infty, n_k \neq j = 0). \quad (6)$$

Выражение для парциальной энергии Гиббса (химический потенциал)  $j$ -го компонента  $\bar{G}_j = (\partial G / \partial n_j)_{T, p, n_{k \neq j}}$  в результате подстановки (3), (4)

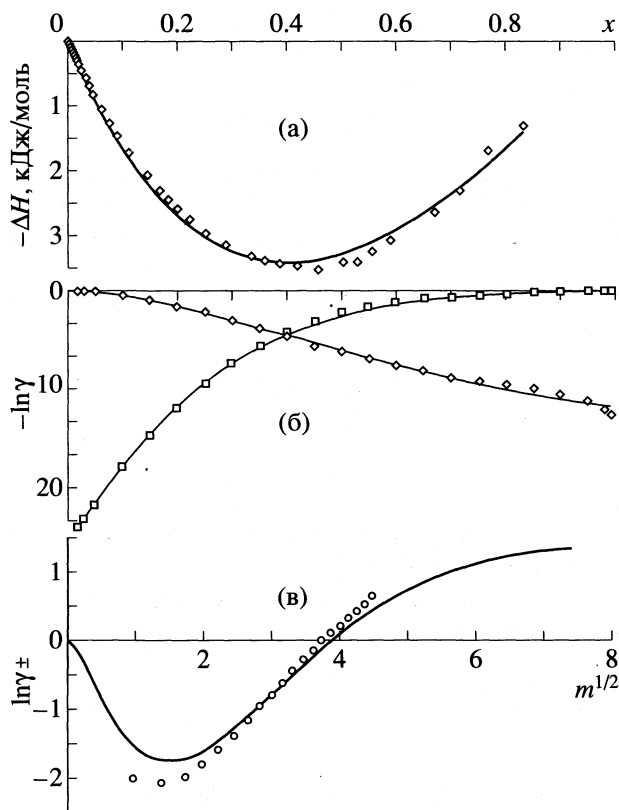


Рис. 1. Энтальпия смешения (а), симметричные коэффициенты активности (б) H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в зависимости от мольной доли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (x) и зависимость среднеионного коэффициента активности H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от квадратного корня моляльности (в); точки — эксперимент [2], линии — расчет соответственно по уравнениям (4), (14) и (11), (13).

в (2), дифференцирования и последующих преобразований приобретает вид

$$\bar{G}_j = \bar{G}_j^\circ + RT \left[ \sum_i v_{ij} \ln v_{ij} + \bar{v}_j \ln \left( x_j / \sum_{k=0}^J \bar{v}_k x_k \right) \right] + \Delta H_j(1 - \alpha T). \quad (7)$$

Отметим, что  $x_j$  в формулах (5)–(7) и далее по тексту — мольные доли растворенных веществ и растворителя в отличие от двухиндексных ионных долей  $x_{ij}$ , входящих в исходное выражение (2).

Преобразование и перегруппировка слагаемых выражения (7) для растворенных веществ ( $1 \leq j \leq J, j \neq 0$ ) позволяют свести их химические потенциалы к известной форме, содержащей среднеионный коэффициент активности  $\bar{\gamma}_j$ :

$$\bar{G}_j = \bar{G}_j^\infty + \bar{v}_j RT \ln(\bar{\gamma}_j x_j). \quad (8)$$

При этом выражения, определяющие стандартное значение энергии Гиббса (состояние предельного разбавления компонента)  $\bar{G}_j^\infty$  и среднеионный коэффициент активности  $\bar{\gamma}_j$ , имеют вид

$$\bar{G}_j^\infty = \bar{G}_j^\circ + h_j(1 - \alpha T) + RT \left( \sum_i v_{ij} \ln v_{ij} - \bar{v}_j \ln \bar{v}_0 \right), \quad (9)$$

$$\ln \bar{\gamma}_j = -\frac{h_j - \Delta H_j}{\bar{v}_j RT} (1 - \alpha T) - \ln \left( x_0 + \frac{1}{\bar{v}_0} \sum_{j=1}^J x_j \bar{v}_j \right). \quad (10)$$

Определенный таким образом коэффициент активности называют рациональным [2]. Его выражение (10) удовлетворяет необходимому условию  $\bar{\gamma}_j(x_j \rightarrow 0, x_0 \rightarrow 1) = 1$ , и в частном

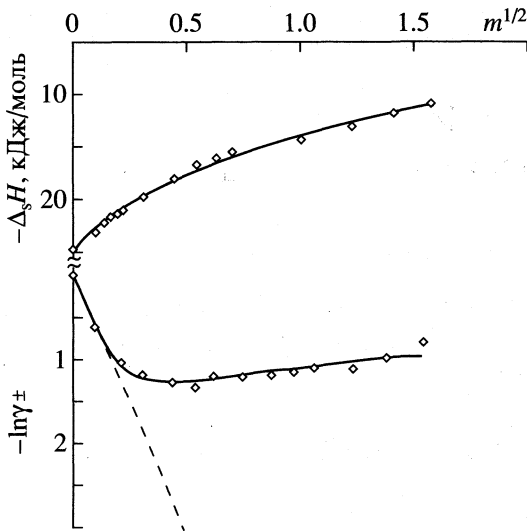


Рис. 2. Зависимости энтальпии растворения в этаноле 1 моля NaI и его коэффициента активности от  $m^{1/2}$  ( $m$  – моляльность), сплошные линии – расчет, точки – эксперимент [3], пунктир – предельный закон Дебая-Хюккеля.

го компонента ( $\gamma_{\pm}$ ), определенного по концентрационной шкале моляльности ( $m$ )

$$\bar{G} \equiv \mu = \mu^{\infty} + vRT \ln(\gamma_{\pm} m), \quad (8')$$

преобразования соответствия (12), (13) связывают как сами коэффициенты активности  $\gamma_{\pm}$  и  $\bar{\gamma}_1$ , так и стандартные значения химических потенциалов  $\mu^{\infty}$  и  $G_1^{\infty}$ . При учете взаимосвязи молярной доли и моляльности  $x_1 = m/(m + 1000/M_0)$  в случае одного растворенного компонента в растворителе они имеют вид

$$\mu^{\infty} = \bar{G}_1^{\infty} + \bar{v}_1 RT \ln(M_0/1000), \quad (12)$$

$$\gamma_{\pm} = \bar{\gamma}_1 / (1 + mM_0/1000), \quad (13)$$

где  $\bar{v}_1 \equiv v = v_+ + v_-$ ,  $M_0$  – молекулярная масса растворителя.

Результат совместного описания молярной энтальпии взаимодействия, симметричных коэффициентов активности компонентов, обычно используемых для характеристики растворов неэлектролитов

$$\ln \gamma_j = \Delta H_j (1 - \alpha T) / RT, \quad (14)$$

а также несимметричного среднеионного практического коэффициента активности  $H_2SO_4$ , принятого при описании электролитов, приведен на рис. 1.

Представленная совокупность термодинамических свойств раствора описывается на основе единого набора параметров (таблица), три из которых характеризуют функциональную зависи-

случае одного растворенного компонента приобретает вид

$$\ln \bar{\gamma}_1 = -\frac{h_1(1 - \alpha T)}{\bar{v}_1 RT} \left[ 1 - \left( 1 + \left( \frac{h_1 x_1}{h_0 x_0} \right)^{1/d} \right)^{-d-1} \right] - \ln(x_0 + x_1 \bar{v}_1 / \bar{v}_0). \quad (11)$$

При использовании так называемого практического коэффициента активности растворенно-

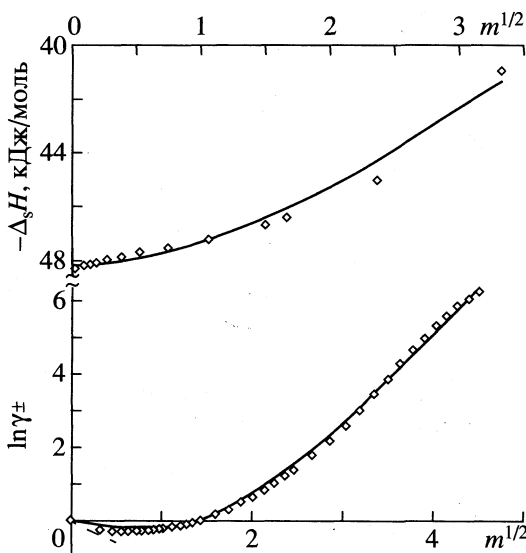


Рис. 3. Зависимости энтальпии растворения в воде 1 моля LiBr и его коэффициента активности от  $m^{1/2}$ ; обозначения см. рис. 2.

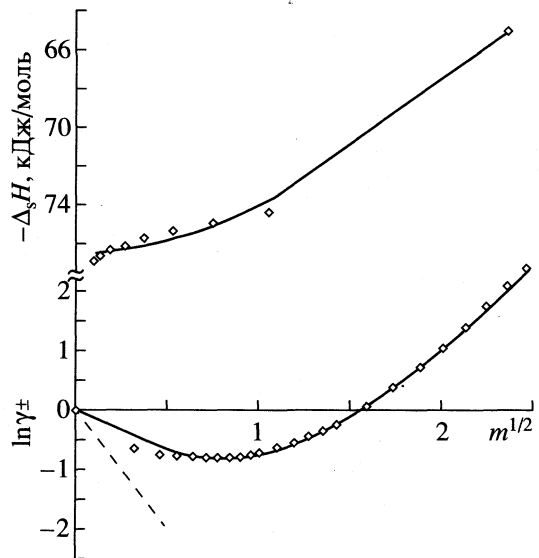


Рис. 4. Зависимости энтальпии растворения в воде 1 моля  $CaCl_2$  и его коэффициента активности от  $m^{1/2}$ ; обозначения см. рис. 2.

мость  $\Delta H_{вз}$ ;  $h_0$ ,  $h_1$ ,  $d$ . Параметр  $\alpha$  связан с избыточной энтропией раствора. И наконец, качественный скачок при переходе от вычисления симметричного коэффициента активности (14) к несимметричному (11), (13) обусловлен появлением дополнительно определяемого параметра  $\bar{v}_0$ , который трактуется как число диссоциации растворителя.

Найденные в результате решения обратных задач по методу наименьших квадратов модельные параметры бинарных растворов представлены в таблице. Рассчитанные на их основе кривые (рис. 2–4) демонстрируют возможности рассматриваемой модели при согласованном описании энтальпии растворения 1 моля вещества  $\Delta_s H = \Delta H_{вз}$  ( $n_1 = 1$ ,  $n_0 = 1000/mM_0$ ) и логарифма среднего коэффициента активности в зависимости от квадратного корня моляльности раствора.

Выделение составных частей стандартной энергии Гиббса (12) дает соответствующие выражения энтальпии и энтропии растворенного ком-

понента в стандартном состоянии его предельного разбавления (моляльная шкала концентрации)

$$H_1^\infty = H_1^\circ + h_1, \quad (15)$$

$$S_1^\infty = S_1^\circ + \alpha h_1 - R \sum_i v_{i1} \ln v_{i1} + \\ + R \bar{v}_1 \ln(\bar{v}_0 \times 1000/M_0), \quad (16)$$

где  $H_1^\circ$  и  $S_1^\circ$  – характеристики индивидуального растворяемого вещества в его стандартном состоянии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уэйлс С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2 ч. Ч. 1. М.: Мир, 1989. 304 с.
2. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
3. Справочник химика. 2-е изд. Т. 3. М.: Л.: Химия, 1964. 1005 с.

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ МАССОПЕРЕНОСА В ТРЕХМЕРНОЙ МЕЖФАЗОВОЙ ОБЛАСТИ РАЗДЕЛА

© 1999 г. Э. В. Вейцман

Центральный научно-исследовательский технологический институт "ТЕХНОМАШ", Москва

Поступила в редакцию 23.09.98 г.

Выявлены особенности необратимой термодинамики межфазовых областей раздела (МОР) при рассмотрении последних в виде трехмерного образования. Проведен критический анализ МОР в "двумерном" варианте термодинамики необратимых процессов, т.е. в случае, когда трехмерная переходная область между фазами заменена на поверхность.

Цель настоящей работы – выявить некоторые особенности массопереноса вещества в трехмерной межфазовой области раздела (МОР) в направлении от конденсированной фазы (жидкой, твердой) к газовой или же к другой конденсированной фазе как при стационарном протекании процесса, так и в случае, когда (квази)внешние поля зависимы от времени  $t$ .

Как известно, трехмерная МОР является анизотропным образованием (см., например, [1]). Обобщенное уравнение Гиббса для анизотропной непрерывной области при стационарности внешних силовых полей и малом отклонении процессов от состояния равновесия имеет вид [2]

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} - \frac{1}{\rho} \tau_{ij} \frac{d\epsilon_{ij}}{dt} - \sum_k \mu_k^* \frac{dy_k}{dt}, \quad (1)$$

а производство энтропии  $\sigma[s]$  равно

$$\sigma[s] = -\frac{1}{T^2} I_i^{(q)} \text{grad } T + \frac{1}{T} \sum_k \nu_i^k [F_i^{(k)} - (\text{grad } \mu_k^*)_T] + \frac{1}{T} \sum_r w_r A_r - \frac{1}{T} P_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j}, \quad (2)$$

где  $s = S/m$  – удельная энтропия;  $S$  – энтропия;  $m$  – масса;  $u$  – удельная внутренняя энергия;  $\rho$  – плотность вещества;  $\epsilon_{ij}$  – тензор деформаций;  $y_k = \rho_k/\rho$ ,  $\rho_k$  – парциальная плотность вещества сорта  $k$ ;  $\mu_k^* = \mu_k/M_k$  – удельный химический потенциал вещества сорта "k";  $\mu_k$  и  $M_k$  – его химический потенциал (Дж) и молярная масса;  $I_i^{(q)}$  – теплопоток;  $\nu_i^{(k)}$  – массопоток вещества сорта "k" в характеристической системе Хитторфа, т.е.

$$\nu_i^{(k)} = \rho_k (v_i^{(k)} - v_i) = \rho_k \Delta_i^{(k)};$$

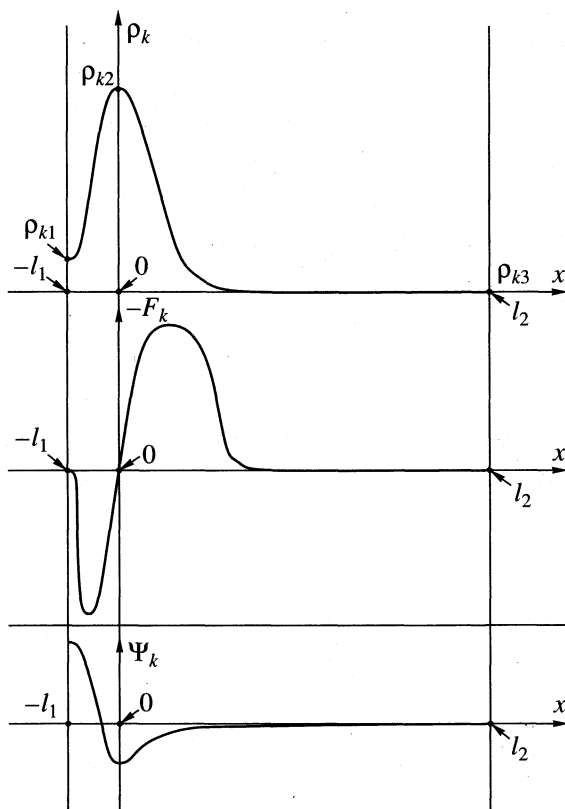
$v_i$  – скорость центра масс;  $v_i^{(k)}$  – скорость частиц сорта  $k$ ;  $F_i^{(k)}$  – удельная сила (Н/кг), действующая на вещество сорта  $k$ ;  $w_r$  – скорость химической реакции  $r$ ;  $A_r$  – сродство по де Донде вещества в реакции  $r$ ;  $P_{ij}$  – тензор напряжений;  $i, j$  – индексы, в том числе и тензорные ( $i, j = 1, 2, 3$  в данном случае).

Выражение (2) будет справедливо и для МОР, находящейся в стационарном состоянии, следует лишь учесть, что  $F_i^{(k)}$  будет суммой внешних (гравитационной, центробежной, но не электромагнитной) сил и квазивнешней силы  $\tilde{F}_i^{(k)} = -\partial \Psi_k / \partial x_i = -\partial \mu_{i,k}^* / \partial x_i$ , а второй член в правой части (2) запишется в следующей форме:

$$\frac{1}{T} \sum_k \nu_i^{(k)} [F_i^{(k)} - \text{grad } \mu_{i,k}^*]_T, \quad (3)$$

где  $\Psi_k$  (Дж/кг) – удельный потенциал квазивнешней силы, действующей на вещество сорта  $k$  и возникающей в силу резкой неоднородности распределения вещества в МОР,  $\mu_{i,k}^*$  – "реальная" (потенциальная) составляющая химического потенциала вещества сорта  $k$ , обусловленная межчастичными взаимодействиями,  $\mu_{i,k}^*$  – "идеальная" (кинетическая) составляющая этого потенциала. В (2) выражение в квадратных скобках – обобщенная сила массопереноса. Эпюры  $\Psi_k$ ,  $F_k$  и  $\rho_k$  в МОР даны на рисунке [3].

Из (2) и (3) вытекает: 1) принцип Кюри в МОР нарушается и обобщенные потоки термодинамических процессов будут зависеть от всех обобщенных сил, а феноменологические коэффициенты станут тензорными величинами ранга от второго до четвертого [4, 5]; 2) массопоток в направлении, перпендикулярном МОР, окажется в



Эпюры в МОР парциальной плотности  $\rho_k$  вещества-примеси; силы  $F_k$ , действующей на единицу массы примеси, и потенциала  $\Psi_k$  этой силы;  $\rho_{k1}$ ,  $\rho_{k2}$ ,  $\rho_{k3}$  — парциальные плотности вещества-примеси соответственно в точках  $-l_1$ ,  $0$ ,  $l_2$ .

прямой зависимости от квазивнешней силы, влияние которой на перенос вещества никак нельзя игнорировать.

При нестационарности (квази)внешних силовых полей в правую часть выражения должен быть добавлен только член  $\partial\Psi^+/\partial t$ , где  $\Psi^+$  — удельный потенциал для центробежных сил. Нестационарностью гравитационного поля при нерелятивистских условиях можно, естественно, пренебречь. Нестационарность полей поверхностных сил учтена уже в члене  $du/dt$ .

Чтобы получить выражение для производства энтропии  $\sigma$  [s] в случае нестационарности (квази)внешних силовых полей с использованием методики, предложенной И.Р. Пригожиным [6], необходимо ввести в балансы кинетической энергии диффузии и потенциальной энергии внешнего силового поля член

$$\rho \frac{\partial\Psi^+}{\partial t} = \sum_k \rho_k \frac{\partial\Psi_k^+}{\partial t},$$

разумеется, с одним знаком для баланса потенциальной энергии и с противоположным — для кинетической энергии диффузии. Кроме того, в уравнение баланса для кинетической энергии диффузии в его правую часть следует ввести член

$$\sum_k \rho_k \frac{\partial\Psi_k}{\partial t} = \sum_k \rho_k \frac{\partial\mu_{1,k}}{\partial t},$$

отражающий нестационарность квазивнешнего поля сил. Тогда, суммируя уравнения балансов для всех видов энергии, получаем выражение для  $du/dt$ , которое вводится затем в (1) с добавлением в правую часть члена  $\partial\Psi^+/\partial t$ . В конечном итоге для диссипативной составляющей массопотока имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \sum_k v_i^{(k)} \left[ F_i^{(k)} - \frac{\partial\mu_{ii,k}^*}{\Delta_i^{(k)} \partial t} - (\text{grad } \mu_{ii,k}^*)_T \right] &= \\ &= \frac{1}{T} \left[ F_i^{(k)} - \frac{\partial\mu_{ii,k}^*}{\Delta_i^{(k)} \partial t} - (\text{grad } \mu_{ii,k}^*)_T \right] \rho_k \Delta_i^{(k)}. \end{aligned} \quad (4)$$

Выражение типа (4) встречается у И.Р. Пригожина [6]:

$$\sigma[L_d] = \frac{1}{T} \left[ F_i^{(k)} - (F_i^{(k)})^* - \left( \frac{\partial\mu_k^*}{\partial x_i} \right)_T \right] \rho_k \Delta_i^{(k)},$$

где  $\sigma[L_d]$  — производство энтропии кинетической энергии диффузии.

Силы  $F_i^{(k)}$  можно подразделить на два вида. Существование первого обусловлено наличием градиента потенциалов; существование второго — нестационарностью (квази)внешних силовых полей [7]. Второй член в квадратных скобках — отклик на появление сил второго типа. Если учесть, что

$$\frac{\partial\mu_{ii,k}^*}{\partial t} = \frac{\partial\Psi_k^+}{\partial t} = \frac{\partial(\Psi_k/\rho_k)}{\partial t} = \frac{1}{\rho_k} \frac{\partial\Psi_k}{\partial t} - \Psi_k \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial\rho_k}{\partial t},$$

а  $\Delta_i^{(k)} = \rho_k [v_i^{(k)} - v_i] v_i I_i^{(k)}$ , то становится ясным, что в случае нестационарности (квази)внешних полей линейность между обобщенными потоками и силами нарушается даже при малом отклонении процессов от состояния равновесия.

В связи с изложенным выше мы уже вполне можем проанализировать многочисленные варианты термодинамики необратимых процессов, протекающих в поверхностном слое на стыках разных фаз, когда этот слой представлен в качестве двумерного образования, т.е. в качестве поверхности (см., например, [8–11]). В этом случае нормальные к поверхности раздела составляющие обобщенных сил, массопереноса, например, включают в себя не градиенты интенсивных параметров ( $T$ ,  $\mu_k^*$  и т.д.), а их скачок при переходе от поверхности в одну из

фаз, которые она разделяет. Между тем, толщина МОР может составлять до  $10^{-6}$  см и выше [3], и представление ее в виде поверхности фактически исключает из рассмотрения заметную часть пространства, пронизанного (квази)внешними полями, и, стало быть, не может не исказить конечных результатов.

Ведь одно дело, когда обобщенные силы массопереноса имеют вид

$$F_i^{(k)}(x) - (\text{grad } \mu_{i,k}^*)_T$$

и совсем другое – когда они равны, например,

$$X_k^* = -\frac{1}{T^{(s)}} \left( \frac{\mu_k^{+(s)}}{T^{(s)}} - \frac{\mu_k^{+(v)}}{T^{(v)}} \right),$$

где индексы s и v относятся соответственно к конденсированной и газовой фазам [8], да еще и феноменологические коэффициенты при них являются скалярами, а не тензорами. Между тем, в [8–11] это никак не отражено, и принцип Кюри соблюдается.

Но главное в следующем. Большинство химических реакций, протекающих в МОР (т.е. реакций гетерогенных), нестационарны. Стало быть, квазивнешнее поле сил в переходной области также переменное по времени. Тогда линейность феноменологических законов даже при малом отклонении от положения равновесия нарушается. Между тем, в [8–11] фигурируют именно линейные закономерности, связывающие обобщенные потоки и соответствующие им обобщенные силы.

Подавляющее большинство химических и металлургических процессов включает в себя химические превращения на поверхности капель и газовых пузырьков. Поэтому применение результатов работ [8–11], а также аналогичных им, к конкретным физико-химическим задачам в связи с изложенным выше представляется нам весьма проблематичным.

В заключение автор выражает признательность Нобелевскому лауреату И.Р. Пригожину за поданную им ценную идею.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Defay R., Prigogine I., Saufeld A. // J. Coll. and Interface Sci. 1977. V. 58. № 3. P. 498.
2. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. С. 489–496.
3. Вейцман Э.В. // Металлы. 1998. № 1. С. 121.
4. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
5. Вейцман Э.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 6. С. 1706.
6. Prigogine I. Etude Thermodynamique des Phenomenes irversibles. Paris; Liege: Doesor, 1947. 143 p.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Краткий курс теоретической физики. Механика и электродинамика. М.: Главн. ред. физ.-мат. лит. 1969. С. 110–114.
8. Popielawsky J. // Surf. Sci. 1970. V. 19. № 2. P. 355.
9. Bedeaux D., Albano A.M., Mazur P. // Physica. 1976. V. 82A. № 3. P. 438.
10. Башкиров А.Г. // Теор. и мат. физика. 1980. Т. 43. № 3. С. 401.
11. Ролдугин В.И. // Коллоидн. журн. 1996. Т. 58. № 3. С. 381.

КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

РАСЧЕТ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ БИДИСПЕРСНЫМ СОРБЕНТОМ  
ПРИ ПЕРЕМЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СОРБТИВА  
НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН

© 1999 г. П. П. Золотарев

Государственный научный центр Российской Федерации  
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 13.10.98 г.

Рассмотрена задача определения средней по зерну концентрации сорбтива  $\langle a(t) \rangle$  в момент времени  $t$  в процессе сорбции в гранулах бидисперсного сорбента при нарастающей концентрации сорбтива на их границах по закону  $bt^n$  ( $n = 1, 2, \dots, b = \text{const}$ ) и линейных изотермах сорбции. Найдено общее интегральное выражение для  $\langle a(t) \rangle$ , в которое входит функция  $F(t)$  – кинетическая кривая для данного зерна сорбента при постоянной концентрации сорбтива на его границах. Приведены примеры расчета  $\langle a(t) \rangle$  по указанной формуле. При малых и больших величинах времени  $t$  получены приближенные аналитические формулы для  $\langle a(t) \rangle$ , которые имеют существенно более простой вид.

Бидисперсная сорбционно-кинетическая модель [1–3] является основной в кинетике сорбции в микронеоднородных материалах и сорбентах. В частности, она удовлетворительно описывает опытные данные по кинетике сорбции для многих ионообменных материалов (карбоксильных катионитов гранулятов и т.д.) [2, 3]. В рассмотренных ранее задачах диффузии и сорбции в зернах бидисперсного сорбента концентрацию сорбтива на границе зерна или в окружающем его пространстве считали постоянной. Между тем, на практике сорбция во многих случаях происходит при меняющейся указанной концентрации сорбтива, и желательно иметь соответствующие оценки. В частности, в установках с неподвижными или движущимися слоями зерен сорбента сорбция происходит при нарастающей концентрации сорбтива на границе зерен.

Рассмотрим задачу определения средней по зерну концентрации сорбтива  $\langle a(t) \rangle$  в произвольный момент времени  $t$  в процессе сорбции в гранулах бидисперсного сорбента в виде пластин, цилиндров и сфер при нарастающей концентрации сорбтива на их границах по закону  $bt^n$  ( $n = 1, 2, \dots, b = \text{const}$ ) и линейных изотермах сорбции.

Указанная задача может быть сформулирована [1–3] следующим образом:

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} = D_i \frac{1}{r^v} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^v \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (1)$$

$$a(r, t) = K_1 c(r, t) + \frac{AK_2^*}{3} \int_0^t c(r, \sigma) \varphi'(t - \sigma) d\sigma, \quad (2)$$

$$c(r, 0) = 0, \quad c(R, t) = bt^n, \quad \left( r^v \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=0} = 0. \quad (3)$$

Здесь  $c(r, t)$  и  $a(r, t)$  – локальные концентрации сорбтива соответственно в транспортных порах (в подвижной фазе) и микрозонах;  $(A/3)$  – относительный объем микрозон в единице объема;  $K_1$  и  $K_2^*$  – коэффициенты Генри изотерм сорбции на стенках транспортных пор и в микрозонах;  $\varphi(t)$  – кинетическая функция микрозон. Рассматриваются зерна сорбента в виде: пластины ( $v = 0, -R \leq r \leq R$ ), бесконечного цилиндра ( $v = 1, 0 \leq r \leq R$ ) и шара ( $v = 2, 0 \leq r \leq R$ ). Применим к выражениям (1)–(3) интегральное преобразование Лапласа [4] с параметром  $s$  и исключим из них изображение  $\hat{a}_v(r, s)$ . Тогда получим

$$\frac{1}{\eta^v} \frac{d}{d\eta} \left( \eta^v \frac{d\hat{c}}{d\eta} \right) - \alpha^2 \hat{c} = 0, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} (\eta^v d\hat{c}/d\eta)_{\eta=0} &= 0, \quad \hat{c}(\eta, 0) = 0, \\ \hat{c}(1, s) &= bn!/s^{n+1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь

$$\eta = r/R, \quad \alpha^2 = \tau_i s [q + (1 - q)s\hat{\varphi}(s)],$$

$$\hat{\varphi}(s) = \int_0^\infty e^{-st} \varphi(t) dt,$$

$$\hat{a}(r, s) = \int_0^\infty e^{-st} a(r, t) dt,$$

$$\hat{c}(r, s) = \int_0^\infty e^{-st} c(r, t) dt,$$



$q = (K_1 + 1)(\Gamma + 1)$  – относительная сорбционная емкость транспортной пористой системы,  $\tau_i = R^2(\Gamma + 1)/D_i$ ,  $\Gamma = K_1 + (A/3)K_2^*$  – коэффициент Генри суммарной изотермы сорбции.

Решение (4), (5) имеет вид

$$\hat{c}_v(r, s) = \frac{bn!}{s^{n+1}} \begin{cases} \text{ch}\alpha\eta/\text{ch}\alpha, & v = 0, \\ I_0(\alpha\eta)/I_0(\alpha), & v = 1, \\ (\text{sh}\alpha\eta)/(\eta\text{sh}\alpha), & v = 2. \end{cases} \quad (6)$$

Отсюда с учетом определений  $\langle a_v(t) \rangle$  и  $\langle \hat{a}_v(s) \rangle$ , а также (2) и (6) получаем

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_v(s) \rangle &= \int_v (\hat{a}_v + \hat{c}_v) dV/V = \\ &= \frac{bn!D_i}{s^{n+2}R^2} \begin{cases} \alpha\text{th}\alpha, & v = 0, \\ 2\frac{\alpha I_1(\alpha)}{I_0(\alpha)}, & v = 1, \\ 3(\alpha\text{cth}\alpha - 1), & v = 2. \end{cases} \quad (7) \end{aligned}$$

Здесь  $I_1(\alpha)$  и  $I_0(\alpha)$  – функции Бесселя первого и нулевого порядков от мнимого аргумента,  $V$  – объем зерна сорбента.

Сравним (7) с изображением кинетической кривой  $\hat{F}_v(s)$  в случае постоянной концентрации на границе зерен бидисперсного сорбента рассматриваемых форм (например, [2]):

$$\hat{F}_v(s) = \frac{1}{s^2(\Gamma + 1)R^2} D_i \begin{cases} \alpha\text{th}\alpha, & v = 0, \\ 2\frac{\alpha I_1(\alpha)}{I_0(\alpha)}, & v = 1, \\ 3(\alpha\text{cth}\alpha - 1), & v = 2. \end{cases} \quad (8)$$

С учетом (8) из (7) имеем

$$\langle \hat{a}_v(s) \rangle = \frac{bn!(\Gamma + 1)}{s^n} \hat{F}_v(s). \quad (9)$$

Переходя в (9) от изображений к оригиналам с учетом свойств преобразования Лапласа [4], в рассматриваемом случае нарастающей по закону  $bt^n$  концентрации сорбтива на границах зерен бидисперсного сорбента получаем

$$\langle a(t) \rangle = bn(\Gamma + 1) \int_0^t \sigma^{n-1} F(t - \sigma) d\sigma, \quad (10)$$

$n = 1, 2, \dots$

С учетом разработанных ранее алгоритмов расчета  $F(t)$  в случае бидисперсной модели [2, 3] формула (10) позволяет провести численные расчеты  $\langle a(t) \rangle$ .

Найдем теперь приближенное выражение для  $\langle a(t) \rangle$ , справедливое при больших временах  $t$ . Для

этого воспользуемся представлением  $\hat{F}_v(s)$  при  $s \rightarrow 0$  [5]:

$$s\hat{F}_v(s) = 1 - M_{1v}s + \frac{M_{2v}}{2}s^2 - \dots \quad (11)$$

Здесь  $M_{1v}$  и  $M_{2v}$  – первый и второй статистические моменты кинетической кривой. Подставим (11) в (9). Тогда при  $s \rightarrow 0$  находим

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_v(s) \rangle &\approx bn!(\Gamma + 1) \times \\ &\times \left( \frac{1}{s^{n+1}} - \frac{M_{1v}}{s^n} + \frac{M_{2v}}{2s^{n-1}} - \dots \right). \quad (12) \end{aligned}$$

Применив к (12) обратное преобразование Лапласа [4], при  $t \rightarrow \infty$  получаем

$$\begin{aligned} \langle a_v(t) \rangle &= bn!(\Gamma + 1) \times \\ &\times \left[ \frac{t^n}{n!} - \frac{M_{1v}}{(n-1)!} t^{n-1} + \frac{M_{2v}t^{n-2}}{2(n-2)!} - \dots \right]. \quad (13) \end{aligned}$$

Ограничимся далее рассмотрением случаев  $n = 1$  и  $n = 2$ . При  $n = 1$  и  $t \rightarrow \infty$  имеем

$$\langle a_v(t) \rangle \approx b(\Gamma + 1)(t - M_{1v}) \quad (n = 1). \quad (14)$$

При  $n = 2$  и  $t \rightarrow \infty$  получаем

$$\langle a_v(t) \rangle \approx b(\Gamma + 1)(t^2 - 2M_{1v}t + M_{2v}). \quad (15)$$

Рассмотрим теперь более конкретные примеры и произведем соответствующие расчеты. Пусть имеется зерно бидисперсного сорбента в виде пластины толщиной  $2R$ , и кинетическая функция микрон будет наиболее простой – экспоненциальной [2, 3]:

$$\varphi(t) = 1 - \exp(-t/\tau_a). \quad (16)$$

Для такого зерна в условиях постоянной концентрации сорбтива на его границах подробный расчет кинетической кривой  $F(t) \equiv F_0(t)$  был произведен в работе [6]. В частности, на начальной стадии процесса сорбции для такого зерна бидисперсного сорбента имеем приближенно

$$\begin{aligned} F_0(t) &\approx \frac{2}{\pi^{1/2}} \left( \frac{t}{\tau_i} \right)^{1/2}, \quad \tau_i \gg \tau_a, \quad (\varepsilon \rightarrow 0), \\ F_0(t) &\approx 2 \left( \frac{q}{\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{t}{\tau_i} \right)^{1/2} + \frac{(1-q)2(1-\varepsilon)}{(\pi q)^{1/2}3\varepsilon} \left( \frac{t}{\tau_i} \right)^{3/2}, \quad \tau_i \sim \tau_a. \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь  $\varepsilon = \tau_a/(\tau_i + \tau_a)$ ,  $q$  – относительная сорбционная емкость транспортных пор. При  $\tau_a \gg \tau_i$  ( $\varepsilon \rightarrow 1$ ) в рассматриваемом случае имеем весьма простое выражение для всей кинетической кривой:

$$F_0(t)|_{\varepsilon=1} = q + (1-q)(1 - e^{-t/\tau_a}). \quad (18)$$

Будем теперь считать, что  $n = 1$ . Тогда вместо общей формулы (10) в указанном частном случае получаем

$$\langle a(t) \rangle = b(\Gamma + 1) \int_0^t F(t - \sigma) d\sigma. \quad (19)$$

Подстановка (18) в (19) дает

$$\langle a(t) \rangle_{\varepsilon=1} = b(\Gamma + 1)[t - (1 - q)\tau_a(1 - e^{-t/\tau_a})]. \quad (20)$$

При  $t \rightarrow \infty$  из выражения (20) имеем приближенное выражение (14). При этом

$$M_{10}|_{\varepsilon=1} = (1 - q)\tau_a. \quad (21)$$

На начальной стадии рассматриваемого процесса после подстановки (17) в (19) получаем

$$\begin{aligned} \langle a(t) \rangle &\approx \frac{4b(\Gamma + 1)\tau_i}{3\pi^{1/2}} \left(\frac{t}{\tau_i}\right)^{3/2}, \quad \tau_i \gg \tau_a \quad (\varepsilon \rightarrow 0), \\ \langle a(t) \rangle &\approx \frac{4b(\Gamma + 1)q^{1/2}\tau_i}{3\pi^{1/2}} \left(\frac{t}{\tau_i}\right)^{3/2} + \\ &+ \frac{4(1 - q)}{15(\pi q)^{1/2}} \tau_i \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \left(\frac{t}{\tau_i}\right)^{5/2}, \quad \tau_i \sim \tau_a. \end{aligned} \quad (22)$$

Полное выражение для  $\langle a(t) \rangle$  в рассматриваемом случае при произвольных соотношениях  $\tau_i, \tau_a$  можно получить, подставляя в (19) найденное в [6] полное выражение для  $F_0(t)$  в виде ряда и производя почленное интегрирование. В предельном случае  $\varepsilon \rightarrow 1$  ( $\tau_a \gg \tau_i$ ) полное выражение для  $\langle a(t) \rangle$ , справедливое при любых временах  $t$ , дается достаточно простым аналитическим выражением (20). При произвольных соотношениях парамет-

ров  $\tau_i$  и  $\tau_a$  величину  $\langle a(t) \rangle$  можно также приближенно оценить, используя выражения (22) и (14), представляющие  $\langle a(t) \rangle$  соответственно при малых и больших временах. При этом величины  $M_{1v}$  (и моменты кинетических кривых  $F_v(t)$  более высоких порядков) нетрудно вычислить, используя формулы и приемы, приведенные в [2].

В заключение отметим, что наряду с изменением концентрации сорбтива  $c(R, t)$  на границе зерна по закону (3) практический интерес представляют также  $c(R, t)$  типа

$$c(R, t) = 1 - \exp(-t/T),$$

где  $T$  – некоторое характерное время.

Подробные численные расчеты  $\langle a(t) \rangle$  для величин  $c(R, t)$ , меняющихся со временем по законам (3) и (22), будут проведены в отдельной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 95-03-09444а, № 98-03-33392а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотарев П.П., Дубинин М.М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 1. С. 136.
2. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986. 281 с.
3. Золотарев П.П. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 583.
4. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. М.: Наука, 1981. 718 с.
5. Крамер Г. Математические методы статистики. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
6. Золотарев П.П., Угрозов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 80.

КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127:541.115:541.124:541.55

РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ ПРИ РАСПАДЕ  
ДИ-*трет*-БУТИЛПЕРОКСИДА В СРЕДЕ ФЕНИЛАЦЕТАТА

© 1999 г. И. М. Борисов\*, З. Ф. Шарафутдинова\*, А. А. Гусманов\*, Д. А. Михайлов\*\*

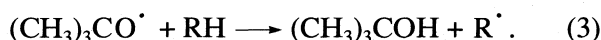
\* Башкирский государственный университет, Уфа

\*\* Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии, Уфа

Поступила в редакцию 27.10.98 г.

Изучено влияние фенилацетата как среды на кинетику и состав продуктов распада ди-*трет*-бутилпероксида в инертной среде при 180°C. Идентифицированы продукты реакции: ацетон, *трет*-бутанол, *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенные метилфенилацетаты, фенол, *трет*-бутилацетат и *трет*-бутоксифенилацетат. Рассмотрена термодинамика реакций присоединения метильного и *трет*-бутоксильного радикалов к фенилацетату и ацетону.

Классическая схема распада ди-*трет*-бутилпероксида (ДТБП) в органических растворителях (RH) при умеренных температурах ( $\leq 140^\circ\text{C}$ ) предполагает реакции радикального замещения и изомеризации образующихся *трет*-бутоксильных радикалов [1]:



Конкуренция реакций (2) и (3) определяется температурой эксперимента и прочностью разрываемой связи C–H органического соединения. В настоящей работе изучены закономерности высокотемпературного (180°C) распада ДТБП в среде фенилацетата (ФА), имеющего относительно прочные связи C–H. Молекула ФА содержит также два реакционноспособных центра с  $\pi$ -связями (ароматическое кольцо и связь C=O функциональной группы), способных вступать в реакции радикального присоединения [2–6]. В работе изучены также состав продуктов и термодинамика реакций присоединения метильного и *трет*-бутоксильного радикалов к ФА и ацетону, образующегося по реакции (2).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ФА синтезировали по реакции избытка уксусного ангидрида с фенолом в присутствии катализатора  $\text{HClO}_4$  при  $t \leq 5^\circ\text{C}$  [7]. ФА идентифицировали методом ЯМР. Ди-*трет*-бутилпероксид (ДТБП) очищали вакуумной перегонкой. Эксперимент проводили методом “опыт–точка” в запаянных

ампулах в атмосфере аргона. ДТБП анализировали иодометрически, ацетон и *трет*-бутанол – газохроматографически. Хромато-масс-спектральным методом идентифицировали *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенные метилфенилацетаты, фенол, *трет*-бутилацетат и *трет*-бутоксифенилацетат.

Энтальпии образования радикалов рассчитывали методом АМ1 по методике [8, 9]. Энтальпии образования молекулярных продуктов вычисляли методом инкрементов Бенсона. Значения инкрементов Бенсона для атомов углерода ароматического кольца, связанных с ОН-группой, вычисляли на основе корреляционной зависимости значений инкрементов  $[\text{C}-(\text{C}_d)(\text{X})(\text{Y})(\text{Z})]$  от  $[\text{C}-(\text{C})(\text{X})(\text{Y})(\text{Z})]$ , где X, Y, Z – лиганды, окружающие центральный атом углерода (табл. 1):

$$[\text{C}-(\text{C}_d)(\text{X})(\text{Y})(\text{Z})] = 1.006[\text{C}-(\text{C})(\text{X})(\text{Y})(\text{Z})] - 0.72.$$

Таблица 1. Значения некоторых инкрементов Бенсона для центрального атома углерода, ккал/моль

(X) (Y) (Z)	$[\text{C}-(\text{C}_d)(\text{X})(\text{Y})(\text{Z})]$	$[\text{C}-(\text{C})(\text{X})(\text{Y})(\text{Z})]$
(C) (H) (H)	-4.76	-4.95
(H) (H) (H)	-10.08	-10.08
(C) (C) (H)	-1.48	-1.9
(C) (C) (C)	1.68	0.5
(O) (H) (H)	-6.9	-8.5
(C <sub>d</sub> ) (H) (H)	-4.29	-4.76
(C <sub>B</sub> ) (H) (H)	-4.29	-4.86
(C) (O) (H)	<i>a</i>	-7.0
(C <sub>d</sub> ) (O) (H)	<i>b</i>	-6.47

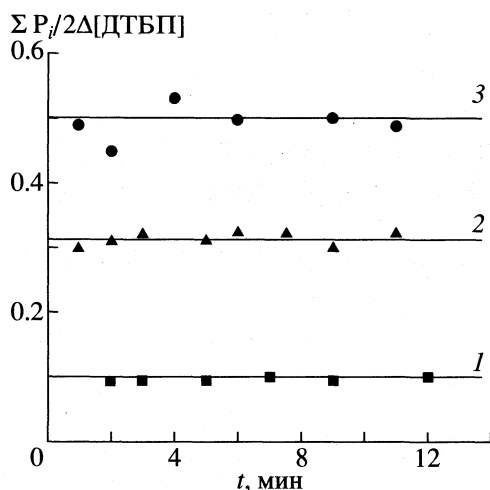


Рис. 1. Материальный баланс по ацетону и *трет*-бутанолу при распаде ДТБП в среде фенилацетата; 180°C, Ar; [ДТБП]<sub>0</sub> = 0.55 (1), 1.10 (2) и 1.65M (3).

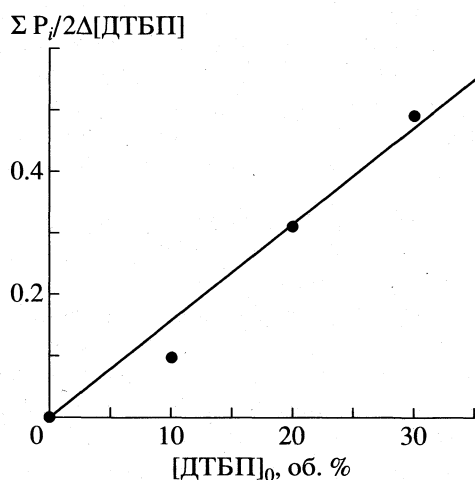


Рис. 2. Зависимость выхода ацетона и *трет*-бутанола при распаде ДТБП от начальной концентрации пероксида, 180°C, Ar.

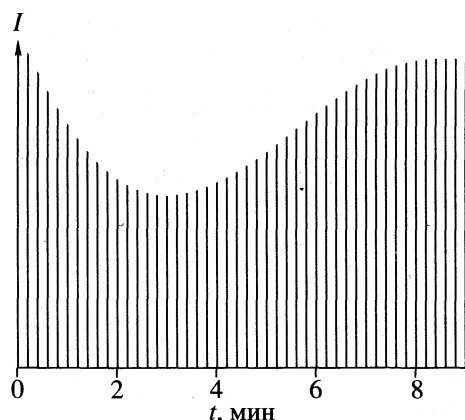


Рис. 3. Кинетика изменения интенсивности сигнала протонов бензольного ядра фенилацетата за счет химической поляризации ядер; 180°C, Ar.

Необходимые для расчетов инкременты равны:

$$[C-(C_d)(C)(O)(H)] = a = -7.76 \text{ и}$$

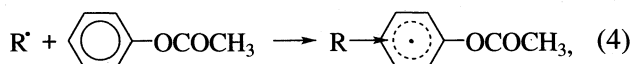
$$[C-(C_d)_2(O)(H)] = b = -7.23.$$

При нагревании ФА в инертной атмосфере при 180°C в отсутствие ДТБП не наблюдается деградации эфира. ФА не содержал следов влаги, и в этих условиях не подвергался гидролизу.

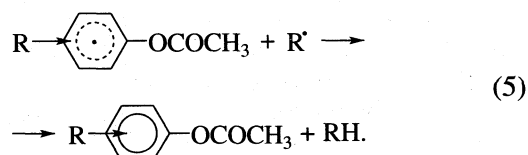
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические кривые распада ДТБП при 180°C в растворе фенилацетата описываются законом реакции первого порядка; ацетон и *трет*-бутиловый спирт (*t*-BuOH) накапливаются с убывающей во времени скоростью. Отношение суммарной концентрации ацетона и спирта ( $\sum P_i = [\text{ацетон}] + [t\text{-BuOH}]$ ) к удвоенной убыли концентрации пероксида ( $\sum P_i / 2\Delta[\text{ДТБП}]$ ) сохраняется постоянным с глубиной реакции (рис. 1). Значение  $\sum P_i / 2\Delta[\text{ДТБП}]$ , существенно отличающееся от единицы, объясняется строением молекул ФА, используемого в качестве растворителя. Фенилацетат содержит достаточно прочные связи С-Н, и поэтому их отрыв по реакции (3) затруднен. Вследствие этого возрастает вероятность присоединения  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$  и  $\text{CH}_3^\cdot$  по  $\pi$ -связям эфира, о чем свидетельствует и состав идентифицированных изомеров фенилацетата. Вероятность присоединения радикалов пропорциональна концентрации эфира и поэтому снижается при уменьшении  $[\text{ФА}]_0$  и увеличении  $[\text{ДТБП}]_0$  (рис. 2); при этом возрастает доля ацетона и *трет*-бутанола в составе продуктов реакции. Об образовании радикальных интермедиатов из молекул эфира свидетельствует также наблюдаемая при распаде ДТБП в ФА химическая поляризация ядер протонов бензольного кольца (рис. 3).

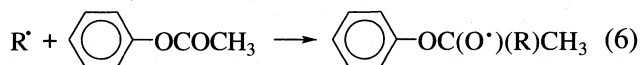
При присоединении радикалов  $\text{R}^\cdot$  ( $\text{CH}_3^\cdot$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$ ) в *орто*-, *мета*- и *пара*-положения ароматического кольца эфира первоначально образуются  $\sigma$ -комплексы [3]:



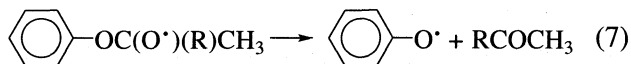
а затем замещенные изомеры ФА



При присоединении радикалов по связи C=O



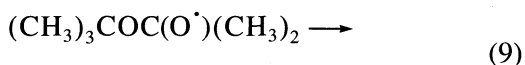
и последующей деструкции алкоксильного радикала



генерируется феноксильный радикал, который после отрыва водорода от связей C—H образует фенол. По реакции (7) могут образоваться также ацетон и *трет*-бутилацетат. Образование *трет*-бутилацетата возможно также при присоединении *трет*-бутоксильного радикала к углероду связи C=O ацетона



и последующем распаде алкоксильного радикала



С целью изучения термодинамической вероятности протекания реакций (4)–(9) были рассчитаны в стандартных условиях (газовая фаза, 298 К, 1 атм) энтальпии образования исходных и конечных молекулярных продуктов и радикальных интермедиатов. Энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ$  соединений

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OCOSCH}_3$ ,  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^{\cdot}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{\cdot}$  составляют  $-65.5$ ,  $34.9$ ,  $-24.7$  и  $11.37$  ккал/моль соответственно.

Энтальпии образования продуктов реакций присоединения радикалов  $R^{\cdot}$  в *орто*-, *мета*- и *пара*-положения ароматического кольца эфира (*o*- $P_i$ , *m*- $P_i$ , *n*- $P_i$ ) и тепловые эффекты реакции (*i*) приведены в табл. 2.

Энтальпии образования продуктов соединений  $\text{CH}_3\text{COSCH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{COCOSCH}_3$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{COC(O}^{\cdot}\text{)(CH}_3)_2$  равны  $-51.6$ ,  $-121.6$  и  $-77.2$  ккал/моль соответственно. Приведенные энтальпии образования соединений использовали для расчета тепловых эффектов реакций (4)–(7) (табл. 2).

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что реакция присоединения  $\text{CH}_3^{\cdot}$  к ароматическому кольцу ФА более экзотермична по сравнению с аналогичной реакцией  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^{\cdot}$ . Следовательно, в реакции (4) термодинамически более веро-

**Таблица 2.** Энтальпии образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) радикальных интермедиатов, конечных продуктов ( $P_i$ ) и тепловые эффекты ( $\Delta H$ ) реакций (*i*), ккал/моль

$P_i$	$-\Delta_f H^\circ$ при $R^{\cdot} =$		$-\Delta H$ при $R^{\cdot} =$	
	$\text{CH}_3^{\cdot}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^{\cdot}$	$\text{CH}_3^{\cdot}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^{\cdot}$
<i>m</i> - $P_4$	35.8	92.1	5.2	1.9
<i>o</i> - $P_4$	38.8	92.0	8.2	1.8
<i>n</i> - $P_4$	37.3	92.9	6.7	2.8
$P_6$	13.0	—	-17.6	—
<i>m</i> - $P_5$	72.8	129.8	89.8	86.6
<i>o</i> - $P_5$	73.3	130.4	87.4	91.2
<i>n</i> - $P_5$	73.3	130.4	88.9	90.3

ятно участие метильного радикала, нежели *трет*-бутоксильного. При распаде продуктов присоединения  $\text{CH}_3^{\cdot}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^{\cdot}$  к ФА (реакция (5)) выделяется значительное количество энергии. Реакция присоединения  $\text{CH}_3^{\cdot}$  к функциональной группе эфира эндотермична (табл. 2), а энтальпия распада образовавшегося алкоксильного радикала составляет  $\Delta H_{(7)}^0 = -27.2$  ккал/моль.

Расчеты показали, что маловероятно образование *трет*-бутилацетата в реакциях (6) и (7). Энтальпии альтернативных реакций (8) и (9) образования  $\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$  составляют  $-0.9$  и  $-163.9$  ккал/моль соответственно. Следовательно, этот маршрут образования *трет*-бутилацетата термодинамически более предпочтителен.

Приведенные данные получены для газофазных реакций. Можно принять, что и в жидкой фазе соотношения между тепловыми эффектами реакций (4)–(9) сохраняются.

Таким образом, в системе ДТБП+ФА при  $180^\circ\text{C}$  образующиеся *трет*-бутоксильные радикалы изомеризуются, отрывают водород от связей C—H, присоединяются к ароматическому кольцу эфира и к карбонильной группе накапливающегося ацетона. Метильные радикалы присоединяются к ароматическому кольцу и функциональной группе фенилацетата.

Выражаем благодарность С.Л.Хурсану за ценные советы при проведении квантово-химических расчетов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. школа, 1978. 367 с.

2. Денисов Е.Т., Азатьян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка: ИХФЧ РАН, 1997. 266 с.
3. Нонхибел Д., Теддер Дж., Уолтон Дж. Радикалы. М.: Мир, 1982. 266 с.
4. Долгопюск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982. 253 с.
5. Катализ: Фундаментальные и прикладные исследования / Под ред. О.А. Петрия и В.В. Лунина. М.: Изд-во МГУ, 1987.
6. Борисов И.М., Михайлов Д.А., Хурсан С.Л., Янборисов В.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1771.
7. Nicholas S.D., Smith F. // Nature (L.). 1948. V. 161. P. 349.
8. Khursan S.L., Mikhaylov D.A., Yanborisov V.M., Borisov D.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. V. 61. № 1. P. 91.
9. Хурсан С.Л., Янборисов В.М., Михайлов Д.А., Борисов И.М. // Башкирский хим. журн. 1997. Т. 4. № 3. С. 51.

---

Сдано в набор 22.02.99 г.

Подписано к печати 31.05.99 г.

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отг. 9.4 тыс.

Уч.-изд. л. 25.1

Бум. л. 12.0

Тираж 385 экз.

Зак. 2725