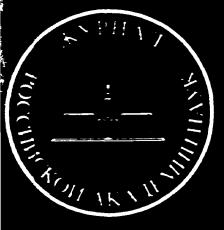
ISSN 0044-4537
Том 74, Номер 8
Август 2000



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

http://www.maik.rssi.ru

“НАУКА”
МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 74 № 8 2000 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. Полторак,
А.Я. Розовский, Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов,
А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

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

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

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии, 2000 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 74, номер 8, 2000

Молекулярные модели поверхностных структур химически модифицированных кремнеземов по данным колебательной спектроскопии и квантово-химических расчетов
В. И. Лыгин 1351

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Кристаллизация из расплавов и растворов в условиях поливариантных равновесий
Н. А. Чарыков, Б. А. Шахматкин, М. В. Чарыкова 1360

Термодинамические свойства пированадата уранила и уранованадиевой кислоты
Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, Е. В. Сулейманов, М. И. Алимжанов, В. Л. Тростин, А. В. Князев 1366

Показатели Ляпунова и избыточное производство энтропии сложных систем на примере синтеза фосфита натрия
Э. М. Кольцова, А. Ю. Стругацкая, А. С. Скичко 1372

Фазовые равновесия в системе Ba–Cu–O при низких давлениях кислорода
В. А. Лысенко 1378

Равновесие жидкость–пар и поверхностное натяжение в леннард-джонсовских системах
В. Г. Байдаков, Г. Г. Черных, С. П. Проценко 1382

Оценка систематической ошибки в составе пара бинарных систем жидкость–пар
А. Н. Горбунов 1387

Структурные превращения в системе Al_2O_3–H_2O
М. Н. Данчевская, О. Г. Овчинникова, Ю. Д. Ивакин, Г. П. Муравьева 1391

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

О корреляции между температурой стеклования эпоксиаминных соединений и скоростью их образования
Р. М. Винник, Е. А. Мирошниченко, В. А. Рознятовский 1397

Влияние смешанной H^+–Na^+-формы карбоксильного катионита КБ-2 и pH внутри зерна ионита на состояние ионов Cu(II) и каталитические свойства Cu(II)-содержащих ионитных катализаторов
Е. Г. Ковалева, Л. С. Молочников, И. Н. Липунов 1403

Физико-химические параметры совместного гидролиза ионов Fe^{3+} и M^{2+} (M^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+})
М. Н. Копылович, Н. А. Ипонова, А. К. Баев, А. М. Кириллов 1409

Роль структуры полимерной матрицы в активации Ni(II)-содержащих полиакриламидных гидрогелей при окислении сульфид-аниона молекулярным кислородом
М. П. Жиленко, Ю. Е. Папина, А. П. Руденко 1412

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Влияние природы растворителя на молекулярно-кинетические характеристики и равновесную жесткость молекул этилцеллюлозы
О. В. Алексеева, А. Н. Прусов, О. В. Рожкова, С. В. Блохина 1417

Энтальпия растворения, избыточные термодинамические функции растворителя и гидрофобный эффект в водных растворах децилсульфата натрия
В. С. Кузнецов, Н. В. Усольцева, В. В. Быкова, Г. А. Ананьева, В. П. Жердев 1421

Влияние pH среды на структуру комплексов гадолиния по данным ЭПР
Ю. М. Киселев, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, А. М. Тишин 1427

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Электронная структура флюоритоподобных ионных проводников: твердые растворы в системах ZrO_2–In_2O_3, ZrO_2–In_2O_3–Tl_2O_3 и ZrO_2–In_2O_3–CaO
А. Л. Ивановский, С. В. Окатов 1433

Прогнозирование лиотропного мезоморфизма в бинарной системе тетраядерный палладиевый мезоген–линейный алкан
О. Б. Акопова, А. А. Бронникова, Н. В. Усольцева 1438

Реориентационный барьер группы CCl_3 в молекулах трихлоруксусной кислоты, хлоральгидрата и гексахлорэтана по данным неэмпирических расчетов
В. П. Фешин, Г. Б. Сойфер 1443

Симметрия торсионно-вращательного гамильтониана димера HF–DF
А. В. Буренин 1447

Структурные и электрофизические изменения в окрестности точки Кюри при облучении дейтерированных кристаллов триглицинсульфата ультраслабым потоком тепловых нейтронов
А. Г. Липсон, Д. М. Саков, Е. И. Саунин, В. А. Кузнецов 1452

О начальных стадиях сольватации электронов в воде при фотовозбуждении
И. А. Мисуркин, С. В. Титов 1458

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция белковых систем лизоцим–цитохром *с* и рибонуклеаза–цитохром *с* на карбоксильном катионите КМДМ-6-5
А. Т. Меленевский, Е. Б. Чижова, К. П. Папукова 1464

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Зависимость удерживания пуриновых оснований модифицированными кремнеземами от состава бинарного элюента
Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков 1468

Ионообменная экстракция пролина жидким сульфокатионитом
Е. Г. Сокол, З. И. Куваева, В. С. Солдатов 1474

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кинетика газовыделения при раскалывании и измельчении монокристаллов кальцита
Ф. Х. Уракаев, В. В. Болдырев 1478

Корреляция выхода летучих продуктов с параметрами распространения хрупкой трещины в кристаллах
Ф. Х. Уракаев, В. В. Болдырев 1483

О механизме окисления золота и золотосодержащих минералов в хлорной воде
Х. К. Оспанов, А. Х. Оспанов 1489

О состоянии воды в частично имидизированных полиамидокислотных мембранах
В. В. Котов, О. В. Дьяконова, В. Ф. Селеменев, В. С. Вощев 1497

Исследование массопереноса в условиях межфазной конвекции методом корреляционной спектроскопии
С. П. Самохин, Д. В. Вайсов, Г. И. Пожарская, С. А. Ермаков, А. А. Ермаков 1502

Особенности пространственных распределений хлорида аммония при встречной диффузии NH_3 и HCl в газовой фазе
В. Н. Горшенев, Ю. А. Ершов 1506

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Расчет стандартных термодинамических функций боросиликатов
М. К. Алдабергенов, Г. Т. Балакаева, А. С. Оспанова, А. Ф. Чекимбаев 1513

Термодинамические характеристики комплексообразования 1,10-диаза-18-краун-6 с ионами Ag^+ в водных растворах
В. П. Васильев, Т. Д. Орлова, Т. В. Балашова 1517

Влияние среды на спектральные характеристики и реакционную способность гемина и *о*-дианизидина в системах обращенных мицелл
А. Р. Саркисян, Г. П. Пирумян, Р. М. Давыдов, Н. М. Бейлерян 1520

Уравнения для расчета емкости буферных растворов
А. В. Бабков, В. А. Попков 1523

Комплексообразующие и ионообменные свойства волокнистого ионита ВИОН АН-1
Е. В. Подпружникова, Ю. М. Хорошевский, В. М. Зареченский, М. П. Зверев 1526

О химической связи в молекуле фтора
В. Г. Цирельсон 1529

Ионообменные и комплексообразующие свойства поляризованных активированных углей
Д. А. Свешникова 1533

ХРОНИКА

Всероссийская научно-практическая школа-семинар “Обратные задачи химии”
Г. М. Курамшина, С. И. Спивак, С. М. Усманов 1535

Contents

Vol. 74, No. 8, 2000

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

Molecular Models of the Surface Structures of Chemically Modified Silicas as Determined by Vibrational Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations
V. I. Lygin 1351

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Crystallization from Melts and Solutions under Polyvariant Equilibrium Conditions
N. A. Charykov, B. A. Shakhmatkin, and M. V. Charykova 1360

The Thermodynamic Properties of Uranyl Pyrovanadate and Uranovanadic Acid
N. V. Karyakin, N. G. Chernorukov, E. V. Suleimanov, M. I. Alimzhanov, V. L. Trostin, and A. V. Knyazev 1366

Lyapunov Indices and Excess Entropy Production in Complex Systems for the Example of Sodium Phosphite Synthesis
E. M. Kol'tsova, A. Yu. Strugatskaya, and A. S. Skichko 1372

Phase Equilibria in the Ba–Cu–O System at Low Oxygen Pressures
V. A. Lysenko 1378

Liquid–Vapor Equilibrium and Surface Tension in Lennard-Jones Systems
V. G. Baidakov, G. G. Chernykh, and S. P. Protsenko 1382

Estimation of Systematic Errors Involved in Vapor Compositions of Liquid–Vapor Binary Systems
A. N. Gorbunov 1387

Structural Transformations in the Al_2O_3–H_2O System
M. N. Danchevskaya, O. G. Ovchinnikova, Yu. D. Ivakin, and G. P. Murav'eva 1391

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Correlation between Vitrification Temperatures of Epoxyamine Compounds and the Rates of Their Formation
R. M. Vinnik, E. A. Miroshnichenko, and V. A. Roznyatovskii 1397

The Influence of the Mixed H^+–Na^+ Form of KB-2 Carboxyl Cationite and of pH within Ionite Grains on the State of Cu(II) Ions and the Catalytic Properties of Ionite Catalysts Containing Cu(II)
E. G. Kovaleva, L. S. Molochnikov, and I. N. Lipunov 1403

The Physicochemical Parameters of Simultaneous Hydrolysis of Fe^{3+} and M^{2+} ions (M^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, and Zn^{2+})
M. N. Kopylovich, N. A. Iponova, A. K. Baev, and A. M. Kirillov 1409

The Role Played by the Polymeric Matrix Structure in Activation of Polyacrylamide Gels Containing Ni(II) for Oxidation of the Sulfide Anion by Molecular Oxygen
M. P. Zhilenko, Yu. E. Papina, and A. P. Rudenko 1412

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Solvent Nature Effects on the Molecular-Kinetic Characteristics and Equilibrium Rigidity of Ethyl Cellulose Molecules
O. V. Alekseeva, A. N. Prusov, O. V. Rozhkova, and S. V. Blokhina 1417

The Enthalpy of Solution, the Excess Thermodynamic Functions of the Solvent, and the Hydrophobic Effect in Aqueous Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate
V. S. Kuznetsov, N. V. Usol'tseva, V. V. Bykova, G. A. Anan'eva, and V. P. Zherdev 1421

Effect of the pH of the Medium on the Structure of Gadolinium-containing Complexes According to ESR Data
Yu. M. Kiselev, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, and A. M. Tishin 1427

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Electronic Structure of Fluorite-Like Ionic Conductors: Solid Solutions in the ZrO_2–In_2O_3, ZrO_2–In_2O_3–Tl_2O_3 and ZrO_2–In_2O_3–CaO Systems
A. L. Ivanovskii and S. V. Okatov 1433

Prediction of Lyotropic Mesomorphism in Tetranuclear Palladium Mesogen–Linear Alkane Systems
O. B. Akopova, A. A. Bronnikova, and N. V. Usol'tseva 1438

Ab Initio Calculations of the Barrier to Reorientation of the CCl_3 Group in the Trichloroacetic Acid, Chloral Hydrate, and Hexachloroethane Molecules
V. P. Feshin and G. B. Soifer 1443

Symmetry of the Torsional-Rotational Hamiltonian of the HF–DF Dimer
A. V. Burenin 1447

Structural and Electrophysical Changes in the Vicinity of the Curie Point Caused by the Action of an Ultraweak Thermal Neutron Flux on Deuterated Triglycine Sulfate Crystals
A. G. Lipson, D. M. Sakov, E. I. Saunin, and V. A. Kuznetsov 1452

Initial Stages of Electron Solvation in Water under Photoexcitation
I. A. Misurkin and S. V. Titov 1458

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Multicomponent Sorption in the Lysozyme–Cytochrome C and Ribonuclease–Cytochrome C Protein Systems on KMDM-6-5 Carboxylic Cationite
A. T. Melenevskii, E. B. Chizhova, and K. P. Papukova 1464

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Dependence of the Retention of Purine Bases by Modified Silicas on the Composition of the Binary Eluent
N. A. El'tekova and Yu. A. El'tekov 1468

Ion-Exchange Extraction of Proline with Liquid Sulfo Cation Exchanger
E. G. Sokol, Z. I. Kuvaeva, and V. S. Soldatov 1474

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Kinetics of Gas Evolution during the Cleavage and Grinding of Calcite Monocrystals
F. Kh. Urakaev and V. V. Boldyrev 1478

Correlation between the Yield of Volatile Products and the Characteristics of the Propagation of Cracks in Crystals
F. Kh. Urakaev and V. V. Boldyrev 1483

Mechanism of the Oxidation of Gold and Gold-bearing Minerals by Chlorinated Water
Kh. K. Ospanov and A. Kh. Ospanov 1489

State of Water in Partially Imidized Polyamide Acid Membranes
V. V. Kotov, O. V. D'yakonova, V. F. Selemenev, and V. S. Voishchev 1497

A System of Mass Transfer under Conditions of Interfacial Convection by Correlation Spectroscopy
S. P. Samokhin, D. V. Vaisov, G. I. Pozharskaya, S. A. Ermakov, and A. A. Ermakov 1502

Spatial Distributions of Ammonium Chloride during the Counterdiffusion of NH_3 and HCl in the Gas Phase
V. N. Gorshenev and Yu. A. Ershov 1506

SHORT COMMUNICATIONS

Calculation of the Standard Thermodynamic Functions of Borosilicates
M. K. Aldabergenov, G. T. Balakaeva, A. S. Ospanova, and A. F. Chekimbaev 1513

Thermodynamic Characteristics for the Complexation of 1,10-Diaza-18-Crown-6 with Ag^+ Ions in Aqueous Solutions
V. P. Vasil'ev, T. D. Orlova, and T. V. Balashova 1517

Effect of the Environment on the Spectral Properties and Reactivity of Hemin and *o*-Dianisidine in Inverse Micellar Systems
A. R. Sarkisyan, G. P. Pirumyan, R. M. Davydov, and N. M. Beileryan 1520

Equations for Calculating the Buffer Values of Solutions
A. V. Babkov and V. A. Popkov 1523

Complexation and Ion-Exchange Properties of VION AN-1 Fibrous Ion-Exchanger
E. V. Podpruzhnikova, Yu. M. Khoroshevskii, V. M. Zarechenskii, and M. P. Zverev 1526

On the Nature of the Chemical Bond in the Fluorine Molecule
V. G. Tsirel'son 1529

Ion-Exchange and Complexation Properties of Polarized Activated Carbons
D. A. Sveshnikiova 1533

CHRONICLE

All-Russian Seminar on Inverse Problems in Chemistry
G. M. Kuramshina, S. I. Spivak, and S. M. Usmanov 1535

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1351–1359

УДК 541.183:543.422

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2000 г. В. И. Лыгин

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

Поступила в редакцию 17.06.99 г.

Проведен анализ строения поверхности химически модифицированных кремнеземов на основе экспериментального исследования колебательных спектров и квантово-химических расчетов кластерных моделей поверхностных структур. Показано, что микроструктура, свойства и реакционная способность поверхности кремнезема определяются концентрацией и соотношением свободных и связанных водородной связью силанольных групп и силоксановых мостиков различной степени напряжения. Молекулы галогенидов кремния и бора реагируют как с одиночными, так и с двумя достаточно удаленными друг от друга силанольными группами. Реакции сопровождаются изменением структурных параметров как фрагментов молекул модификатора, так и поверхности кремнезема. Установлено значительное влияние релаксации кремнеземной матрицы на формирование поверхностных структур.

Одна из важнейших современных задач науки о поверхности – создание и исследование структурно организованных поверхностных наносистем, включающих кластер твердого тела и ковалентно связанную с ним молекулярную структуру. Направленный синтез поверхностных наноструктур открывает новые возможности в создании высокоэффективных адсорбентов, катализаторов, носителей, элементов микроэлектроники и медицинских препаратов. Такие поверхности с желаемой организацией атомно-молекулярной структуры обычно получают путем реакций химического модифицирования, при этом необходимы знания о свойствах и строении модифицируемой поверхности. Существующие представления о поверхности, основанные на данных классических адсорбционных методов, обычно характеризуют лишь степень однородности без детализации самой структуры поверхности [1]. Успехи в экспериментальном (в основном методом колебательной спектроскопии) и теоретическом (методами квантовой химии, молекулярной механики и динамики) исследовании поверхности позволили в последнее время развить и значительно углубить наши представления о структуре отдельных элементов поверхности и поверхностных наноструктур.

В основу используемого в этом случае подхода лежит находящий все большее распространение метод моделирования поверхностных структур, основанный на теоретическом расчете моделей и установлении их адекватности реальной структуре путем сопоставления рассчитанных величин с экспериментальными, в основном спектральными данными. Такое моделирование, основанное на широком использовании компьютерных технологий, открывает большие перспективы в исследовании поверхности и поверхностных наноструктур.

В данной работе рассмотрены полученные в последнее время результаты исследования указанными методами химически модифицированных кремнеземов, являющихся широко используемыми адсорбентами и носителями каталитической фазы [2–6]. Особое внимание уделено анализу роли силанольных и силоксановых поверхностных структур в реакциях модифицирования кремнеземов галогенидами кремния и бора и кремне- и бороорганическими соединениями. Получаемые при таких реакциях поверхностные соединения могут служить для ковалентной прививки к поверхности наноструктурных образований и соединений с различными функциональными группами. Кроме того, поверхностные структуры, включающие кластер кремнезема и молекулы этих модификаторов, служат наиболее удобными модельными системами для спектральных исследований и квантово-химических расчетов. Результаты изучения структуры и свойств исходной поверхности кремнеземов рассмотрены в нашей работе [7].

ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ И РАСЧЕТА МОДЕЛЕЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР

Выбор для квантово-химических расчетов моделей поверхностных структур химически моди-

фицированных кремнеземов основан главным образом на результатах экспериментальных исследований их колебательных спектров и анализах химического состава. Несмотря на то, что колебательная спектроскопия и, в первую очередь, ИК-спектроскопия раньше, чем другие спектральные методы начала применяться для исследования поверхностных процессов [2, 3], она до сих пор сохраняет свое лидирующее положение. Широкое внедрение метода в практику спектральных исследований поверхности обусловлено использованием фурье-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния [8]. В последнее время исследование колебательных спектров поверхностных соединений все чаще дополняется результатами их химического анализа [9–13]. Разработаны методы изучения связей поверхностных соединений, включающих атомы тяжелых металлов [14, 15].

Применение теории колебательных спектров для анализа поверхностных структур вызывает значительные затруднения [7]. Более предпочтительным в ряде случаев оказывается расчет спектральных характеристик молекул, моделирующих поверхностные структуры, и сопоставление результатов расчета с экспериментальными спектрами поверхностных дефектов [16].

В последнее время все более широкое распространение для изучения поверхности получает совместное использование колебательной спектроскопии и квантово-химического расчета поверхностных структур. Наибольшее внимание при этом уделяется квантово-химическому расчету кластерных моделей поверхности [17, 18]. Расчеты моделей поверхности на основе квантовой теории твердого тела получили меньшее распространение [17].

В качестве кластера обычно выделяется структурный фрагмент, включающий поверхностный дефект, моделирующий адсорбционный центр поверхности. Структурные параметры выбранного фрагмента в ряде случаев характеризуются методом молекулярной механики [19]. Свойства всей поверхности определяются совокупностью фрагментов. Пофрагментный подход в случае систем с существенно ковалентным характером химических связей (в том числе кремнеземов) становится возможным благодаря локальности межатомных взаимодействий [20]. Разорванные связи выделенного кластера обычно замыкаются на "псевдоатомы" со специально подобранными параметрами [18, 21] или на атомы водорода. Граничные атомы таких кластеров могут фиксироваться в структуре объема твердого тела [22]. С целью определения кластера минимального размера, воспроизводящего структуру твердого тела с частично ионным характером связи, в [23] разработана схема расчета кластерных моделей с учетом электростатического поля окружающих кластер атомов.

В случае квантово-химического анализа поверхностных химических соединений рассчитываемые фрагменты включают молекулярную структуру, ковалентно связанную с кластером твердого тела. Возможность выбора для расчета фрагмента большого размера обычно ограничивается ресурсами применяемых компьютеров или используемыми программами. По этой причине для расчетов часто используются полуэмпирические методы [7, 18, 19, 21]. Начинают все больше применяться и неэмпирические квантово-химические методы [16, 24–27]. Вследствие возможной погрешности при использовании полуэмпирических методов целесообразно проводить сравнительный анализ результатов расчета полу- и неэмпирическими методами моделей близкой структуры и химического состава. Несмотря на то, что такой анализ возможен только для простых структур, он позволяет установить адекватность применяемого расчетного метода поставленной задаче [24–27].

Тот факт, что в основе интерпретации как колебательного спектра, так и квантово-химического расчета лежат структурные молекулярные модели, сближает оба подхода. При этом установление соответствия между результатами квантово-химического расчета и колебательным спектром указывает на близость выбранной и реально существующей на поверхности структуры. Рассчитываемые энергетические характеристики модели поверхностного соединения указывают на степень напряжения его структуры по сравнению со структурой молекулы модификатора.

В установлении механизма реакции модифицирования и структуры образующегося поверхностного соединения большое значение имеют корреляционные соотношения между спектральными и рассчитанными методами квантовой химии характеристиками. Такой подход соответствует общему методу прикладной квантовой химии анализа не абсолютных значений рассчитываемых величин, а соотношения их в ряду родственных систем [17, 18]. Для установления корреляционных соотношений наиболее часто используются заряды на атомах, заселенности связей и двухцентровые энергии, характеризующие прочность химических связей [21]. Для характеристики отдельных стадий реакции модифицирования поверхности методами квантовой химии рассчитываются сечения поверхности потенциальной энергии [28].

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СТРУКТУРЫ КРЕМНЕЗЕМОВ

Силанольные группы. Поверхность кремнеземов различного способа приготовления покрыта свободными терминальными (а), свободными геминальными (б) и связанными взаимной водородной связью (терминальными или геминаль-

ными) (в) силанольными и силоксановыми группами (г) (рис. 1). Спектр валентных колебаний силанольных групп исследовался во многих работах [2, 3, 29]. Узкая симметричная полоса поглощения (п.п.) при 3749 $см^{-1}$ свободных силанольных групп проявляется в спектре всех кремнеземов после обработки в вакууме при высоких температурах (выше 600°C). В спектре кремнеземов, обработанных при температурах ниже 600°C, к этой п.п. примыкает широкая п. п. связанных водородной связью силанольных групп. Интенсивность п.п. этих силанольных групп в спектре силикагеля выше, чем в кремнеземах пирогенного происхождения (аэросилах) [7]. Связанные водородной связью силанольные группы располагаются в основном в местах со значительной кривизной поверхности в узких порах или в местах контакта глобул кремнезема [2, 7].

Силоксановые участки поверхности. Кроме силанольных групп поверхность кремнезема содержит и гидрофобные, менее реакционные силоксановые группировки Si–O–Si (рис. 1г) [7]. Новые силоксановые группы возникают на поверхности кремнезема при термической обработке в результате конденсации силанольных групп и удаления молекул воды:

$$2(\equiv Si-OH) \longrightarrow \begin{matrix} \equiv Si \\ \quad O \\ \equiv Si \end{matrix} + H_2O. \qquad (1)$$

На первой стадии дегидроксилирования (откачка до 400°C) удаляются связанные водородной связью силанольные группы (половина от общего количества), а затем (выше 600°C) и свободные силанольные группы [2, 7]. Образующиеся на первой стадии дегидроксилирования силоксановые мостики легко регидроксилируются, а регидроксилирование образующихся на второй стадии силоксановых мостиков в значительной степени необратимо [30–36]. Такие силоксановые мостики характеризуются обычно "напряженностью", определяющей степень отклонения длины связи Si–O–Si от равновесного значения.

Распределение напряжения образующихся при дегидроксилировании силоксановых мостиков по силоксановым связям окружающей структуры кремнезема анализировалось с помощью квантово-химического расчета [37, 38]. Диаграмма распределения напряжения силоксанового мостика по соседним связям (длина связи в нем по сравнению с равновесной увеличена на 30%) представлена на рис. 2. Из диаграммы следует, что первоначально возникающее напряжение в месте конденсации силанольных групп уменьшается в ~3 раза вследствие релаксации соседних связей. В свою очередь, изменение длин соседних связей быстро затухает и локализуется в основном на трех соседних связях Si–O.

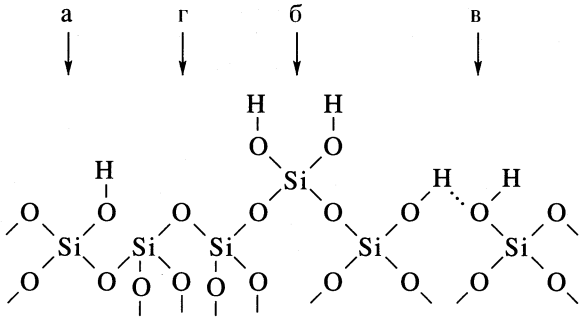


Рис. 1. Модель поверхности кремнезема: а – терминальные, б – геминальные, в – связанные водородной связью силанольные группы, г – силоксановые группы.

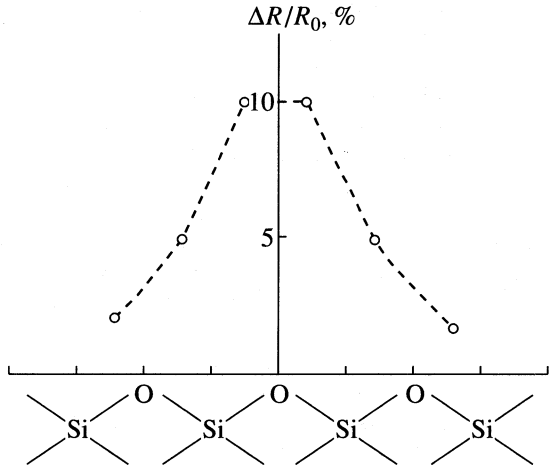


Рис. 2. Диаграмма распределения напряжения $\Delta R/R_0$ силоксанового мостика по соседним связям (ΔR – отклонение длины связи от равновесной R_0, начальное значение $\Delta R/R_0 = 30\%$).

Более глубокая реорганизация структуры поверхности вследствие конденсации далеко отстоящих друг от друга свободных силанольных групп сопровождается образованием новых напряженных силоксановых связей [37, 38]. В спектре кремнеземов, обработанных при 600–1200°C, наблюдаются п.п. таких напряженных силоксановых связей при 888 и 908 $см^{-1}$ [33, 35].

Реакция микромольных количеств молекул воды с такими силоксановыми мостиками

$$\begin{matrix} \equiv Si_a \\ \quad O \\ \equiv Si_b \end{matrix} + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} \equiv Si_a-OH \\ + \\ \equiv Si_b-OH \end{matrix}. \qquad (2)$$

приводит к образованию на поверхности двух слегка различающихся силанольных групп с п.п. при ~3741 $см^{-1}$.

Предполагается, что это указывает на различие электроотрицательных свойств атомов кремния (Si_a и Si_b) в таких напряженных силоксановых мостиках (схема (2)) [34, 35].

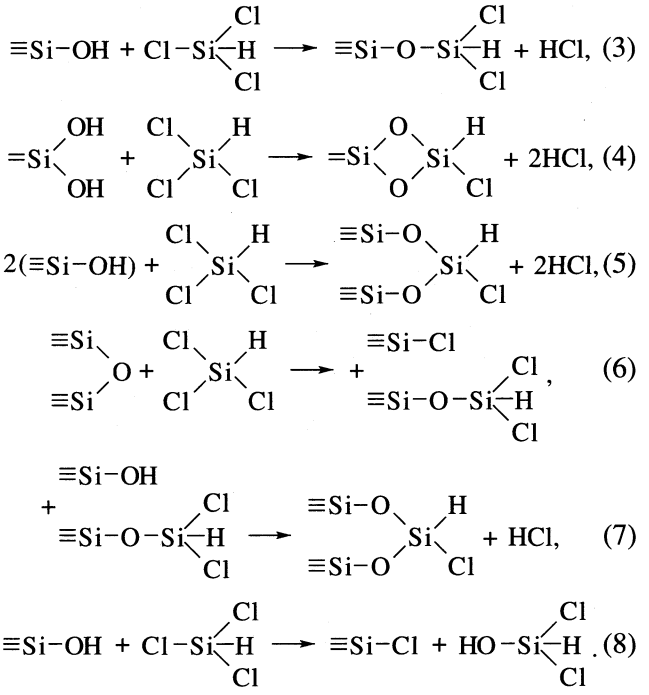
В [39] проведен квантово-химический анализ влияния на силанольную группу (кластер $(HO)_3SiOH$ (I)) напряжения связи Si–O несущего ее кремнекислородного тетраэдра и установлено изменение ее свойств в зависимости от напряжения связей в тетраэдре. Спектральным методом [35, 40] также показано изменение реакционной способности силанольных групп на дегидроксилированной поверхности. Механизм формирования структуры и свойств поверхности кремнезема при термическом дегидроксилировании рассмотрен в [7, 22].

Таким образом, вследствие различного удаления и ориентации по отношению к друг другу силанольные группы на поверхности кремнезема свободно расположены или связаны друг с другом водородной связью. На поверхности существуют также слабо реакционные силоксановые мостики. При термическом дегидроксилировании поверхности кремнезема на поверхности возникают силоксановые мостики различного напряжения и различной реакционной способности. При этом изменяются также свойства остающихся на поверхности силанольных групп. Значительную роль в формировании структуры поверхности и изменении ее реакционной способности при дегидроксилировании играет релаксация структуры кремнекислородной матрицы. Релаксация в значительной степени устраняет структурные напряжения [37, 38] и становится возможной за счет углов связей Si–O–Si, изменение которых в интервале 120–180°C практически не связано с затратами энергии [20].

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМОВ ХЛОРСИЛАНАМИ

Работы по синтезу и применению кремнеземов, модифицированных производными органосиланов X_nSiR_{4-n} (R – органический радикал, X – галоген или алкоксигруппы, значение n = 1, 2 и 3 соответствует моно-, би- и трифункциональным молекулам модификаторов) рассмотрены в обзорах [4–6]. Реакции с этими соединениями используются также для анализа концентрации и распределения силанольных групп на поверхности кремнезема [5, 9]. Выводы о строении образующихся при модифицировании поверхностных соединений основываются обычно на результатах совместного спектрального и химического анализов поверхности [2, 5, 9–13].

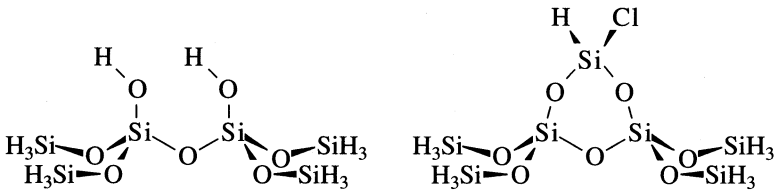
Наибольшая информация о механизме модифицирования и строении поверхностных структур получена этими методами при исследовании реакции трихлорсилана с поверхностью кремнезема [2, 5, 9, 10]. Обычно обсуждаются шесть возможных схем прохождения реакции молекул Cl_3SiH с поверхностными силанольными и силоксановыми группами кремнеземов:



На основании спектральных исследований и химических анализов поверхностных структур сделан вывод [5, 9, 10] о том, что реакции Cl_3SiH со свободными силанольными группами проходят на поверхности кремнеземов, предварительно обработанных в вакууме как при низких (200°C), так и при высоких (свыше 700°C) температурах. Из спектральных данных следует, что на поверхности кремнезема, предварительно обработанного при температуре выше 700°C, все свободные терминальные силанольные группы вступают в химическую реакцию. Считается, что образуются преимущественно монодентатные структуры в соответствии со схемой (3) [2, 5, 9, 10]. Высокая реакционная способность таких силанольных групп может объясняться уже отмеченным изменением их свойств на поверхности дегидроксилированного кремнезема после обработки при высоких температурах [35, 39, 40].

Квантово-химический расчет моделей монодентатных поверхностных структур, образующихся при реакции Cl_3SiH со свободными терминальными силанольными группами (кластер $(H_3SiO)_3SiOH$ (II)) по схеме (3) указывает на безбарьерный характер реакции [7, 41]. Результаты расчета свидетельствуют, что реакция Cl_3SiH со свободными геминальными силанольными группами (кластер $(H_3SiO)_2Si(OH)_2$ (III)) в соответствии со схемой (4) требует затраты энергии, поскольку в этом случае образуются поверхностные структуры с напряженным циклом.

Установлено [9, 10], что реакция молекул Cl_3SiH с двумя силанольными группами (схема (5))



(IV) (V)

Рис. 3. Модель кластера структуры, образующейся при реакции вицинальных силанольных групп кремнезема IV с Cl_3SiH (V); граничные атомы H кластеров жестко фиксированы в структуре кремнезема.

проходит преимущественно на образцах кремнезема, предварительно обработанных в вакууме при температурах ниже 400°C. При этом считается [10], что реакция с двумя свободными силанольными группами кремнезема, предварительно обработанного при температурах выше 700°C, с образованием мостиковых структур (схема (5)) менее вероятна. Объясняется это тем, что среднее расстояние между силанольными группами в этом случае (7.6 Å) больше расстояния между атомами Cl (3.3 Å) в реагирующей молекуле Cl_3SiH.

В свою очередь, квантово-химический расчет поверхностных структур, образующихся при реакции Cl_3SiH с вицинальными силанольными группами (кластер IV, рис. 3), указывает [41] на возможность образования стабильных мостиковых структур (кластер V) вплоть до расстояния между силанольными группами 4.5 Å. Установлено, что прохождение реакции с двумя силанольными группами, удаленными друг от друга на расстояние, большее расстояния между атомами хлора в реагирующей молекуле, обусловлено релаксацией структуры кремнеземной матрицы. Эти факты не соответствуют предположению о жесткой фиксации силанольных групп на поверхности кремнезема.

Установленная в [10] невысокая степень участия силоксановых мостиков дегидроксилированной поверхности кремнезема в реакции (6) может объясняться уже отмеченным уменьшением их напряженности вследствие релаксации структуры кремнезема [7, 37, 38]. В реакции в соответствии со схемой (6) участвуют, по-видимому, только сильно напряженные силоксановые структуры, образующиеся при глубокой реконструкции поверхности в результате предварительной обработки кремнезема при высоких температурах [37, 38].

Возможность существования на поверхности дегидроксилированных кремнеземов (аэросила и силикалита) силоксановых мостиков различного напряжения установлена в [24]. Совместные спектральные исследования и квантово-химические расчеты показали, что реакция молекул метанола с силоксановыми мостиками различной структуры и напряжения приводит к появлению на поверхности как свободных, так и образующих друг с другом водородную связь групп SiOH и $SiOCH_3$.

Считается [9, 10], что побочная реакция (7) возможна на модифицированной поверхности с достаточно большой концентрацией силанольных групп. По-видимому, реакция (8) может проходить на поверхности кремнезема, предварительно обработанного при высокой температуре, при которой на поверхности образуются участки, включающие силанольные группы с реакционной способностью, отличной от их реакционной способности в исходном кремнеземе [35, 39, 40].

Колебательные спектры позволяют также получить информацию о состоянии поверхностных групп кремнезема, не участвующих в реакции модифицирования. Так, показано [2], что в случае даже плотных триметилсилильных покрытий часть поверхностных силанольных групп, хотя и экранируется от взаимодействия с большими молекулами, но остается доступной для взаимодействия с адсорбированными молекулами D_2O. Длинноцепочечные поверхностные соединения хлор- и аминопропилкремнезема образуют арочные структуры при взаимодействии с невступившими в реакцию силанольными группами [2, 6, 42].

Таким образом, спектральные исследования и квантово-химический анализ структуры химически модифицированных кремнеземов не подтверждает предположение о жесткой фиксации реакционных центров поверхности и неизменности структуры и свойств несущих их участков поверхности при формировании модифицирующего слоя.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КРЕМНЕЗЕМА ГАЛОГЕНИДАМИ БОРА

Строение поверхностных соединений. Последовательная обработка поверхности кремнеземов парами галогенидов бора, фосфора, алюминия, титана, ванадия и других элементов и воды (метод молекулярного наслаивания [43]) позволяет осуществить последовательную сборку наноструктурных образований или монослоев различных оксидов. Реакции галогенидов бора с поверхностью кремнеземов применяются для получения

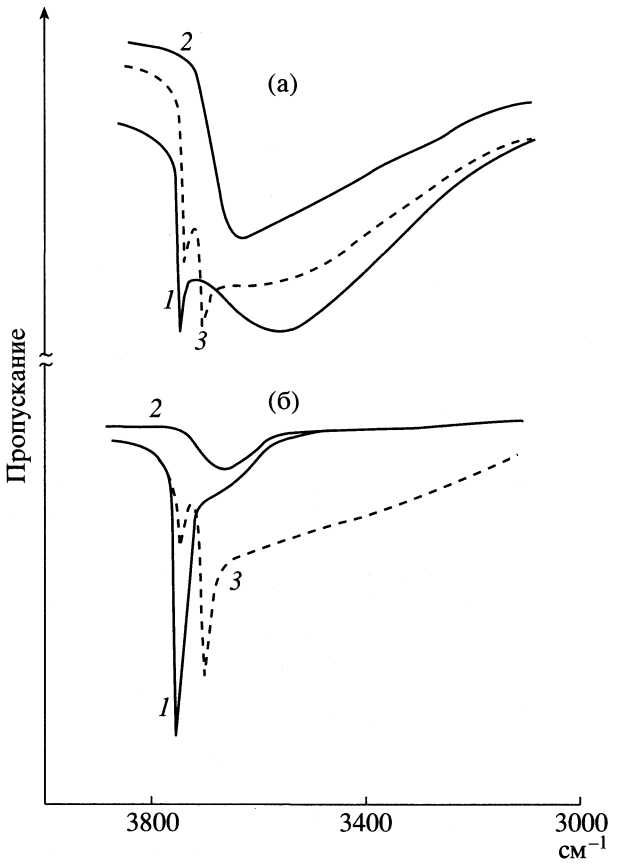


Рис. 4. Спектры аэросила после обработки в вакууме (*1*) при 200 (а) и 600°C (б) и последующей обработки BCl_3 (*2*), гидролиза в H_2O при 25°C (*3*).

адсорбентов с сильными электроакцепторными [2, 44–48] и хемосорбционными свойствами [4–6, 11, 28].

Принято считать, что реакция модифицирования поверхности кремнезема может проходить при взаимодействии BCl_3 с одной или с двумя силанольными группами:

$$\equiv Si{-}OH + Cl{-}B(Cl)_2 \longrightarrow \equiv Si{-}O{-}B(Cl)_2 + HCl, \quad (9)$$

$$2(\equiv Si{-}OH) + B(Cl)_2{-}Cl \longrightarrow (\equiv Si{-}O)_2B{-}Cl + 2HCl. \quad (10)$$

В спектрах таких поверхностных соединений п.п. связи B–O при ~1400 см$^{-1}$ впервые наблюдалась в [47]. Изменение спектра (рис. 4) при обработке поверхности паром BCl_3 прямо указывает на участие свободных силанольных групп в реакции. Отношение концентраций Cl и B в поверхностных соединениях кремнеземов, предварительно обработанных при 100–270°C, всегда меньше 2 [48]. Это свидетельствует о прохождении на поверхности реакций как с одной (схема (9)), так и с двумя (схема (10)) силанольными группами.

Результаты работ [49, 50] указывают на большую степень участия в реакции с BCl_3 двух силанольных групп, даже в случае дегидроксилирования поверхности при высоких температурах. Путем одновременных весовых и спектральных исследований в специальной кювете установлено [49], что 1 мкмоль/м^2 силанольных групп образца аэросила, обработанного в вакууме при 600°C реагируют с BCl_3 с образованием монодентатных структур в соответствии со схемой (9), а 1.6 мкмоль/м^2 образуют бидентатные структуры в соответствии со схемой (10). Высокая степень участия в реакции двух свободных силанольных групп установлена при спектральном исследовании модифицирования поверхности кремнезема молекулами бутоксипроизводных трибутилбора [50].

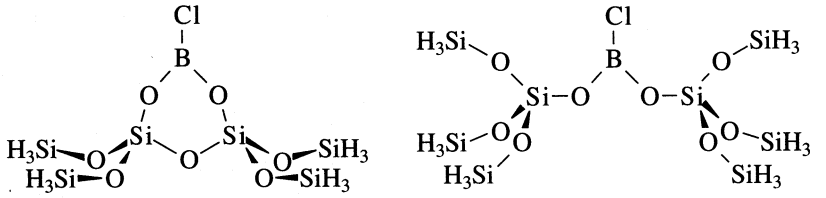
Образование при реакции силанольных групп с BCl_3 поверхностных соединений мостикового типа возможно, как и в случае реакции с Cl_3SiH [9, 10], при прохождении побочной реакции [48]:

$$\equiv Si{-}OH + \equiv Si{-}O{-}B(Cl)_2 \longrightarrow (\equiv Si{-}O)_2B{-}Cl + HCl. \quad (11)$$

Причиной преимущественного образования при реакции поверхностных соединений монодентатного типа (схема (10)) считается значительная удаленность силанольных групп друг от друга (7.6 Å в случае кремнеземов, обработанных при температурах выше 700°C) по сравнению с расстоянием между атомами хлора в реагирующей молекуле (3.3 Å) [48]. При этом предполагается жесткость фиксации силанольных групп и неизменность структуры несущих их участков поверхности при формировании модифицирующего слоя.

Однако квантово-химические расчеты энергии образования мостиковых структур типа VI (рис. 5) по схеме (10) при реакции BCl_3 с вицинальными силанольными группами указывают на возможность прохождения реакции без затрат энергии вплоть до расстояния между ними 4.8 Å [51]. Обусловлено это, как и в случае уже рассмотренной реакции с Cl_3SiH [41], уменьшением напряжения в образующихся мостиковых группах (рис. 5) вследствие перестройки окружающей структуры кремнезема.

Расчет мостиковой структуры (кластер VI рис. 5), как и при реакции с Cl_3SiH [41], проводился при оптимизации его геометрических параметров с жесткой фиксацией граничных атомов водорода в структуре кремнезема. О снятии напряжения в мостиковой структуре (кластер VI) вследствие релаксации окружающей ее кремнекислородной матрицы свидетельствует близость

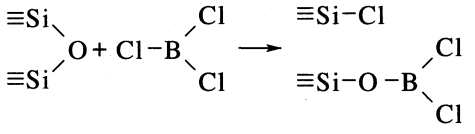


(VI) (VII)

Рис. 5. Модели кластеров структуры, образующейся при реакции вицинальных силанольных групп кремнезема с BCl_3 (кластер VI) и структуры, образующейся при реакции BCl_3 с двумя свободными терминальными группами (кластер VII).

ее геометрических параметров к параметрам структуры кластера VII (рис. 5), образующегося при реакции BCl_3 с двумя свободными терминальными силанольными группами без жесткой фиксации граничных атомов водорода [51].

Малый вклад реакции



(12)

в образование монодентатных структур на поверхности кремнезема, предварительно обработанного при 700°C, [48] может быть следствием невысокой степени напряжения большинства силоксановых связей вследствие уже рассмотренной релаксации исходной структуры кремнезема при дегидроксилировании [37, 38].

Как следует из рис. 4а, часть близко расположенных и образующих водородную связь силанольных групп кремнезема, предварительно обработанного в вакууме при 200°C, не участвует в реакции с BCl_3. Обработка модифицированных образцов паром H_2O приводит к появлению п.п. групп BOH при 3695 $см^{-1}$ и п.п. групп SiOH при 3749 $см^{-1}$ (рис. 4, кривые *3*). Наблюдается также увеличение поглощения в области п.п. силанольных групп, связанных водородной связью. Появление в спектре п.п. силанольных групп 3749 $см^{-1}$ может быть следствием разрыва связи Si–O–B, прежде всего в более напряженных мостиковых структурах (рис. 5). Меньшая интенсивность этой п.п. в спектре гидролизованных образцов, предварительно обработанных при высокой температуре (рис. 4б, кривая *3*) обусловлена меньшим количеством мостиковых структур на поверхности этого образца. Приведенные результаты свидетельствуют также о меньшем размыкании при реакции с молекулами H_2O напряженных силоксановых мостиков, большая часть которых уже блокирована при реакции с BCl_3. Меньшая стабильность связи B–O в мостике Si–O–B по сравнению с силоксановой связью отмечена в [11] при реакции с NH_3.

Квантово-химический расчет кластерных моделей поверхностных структур гидролизованных образцов указывает на бóльшую протонодонорную способность групп SiOH по сравнению с группами BOH [46]. Экспериментальным подтверждением большей кислотности групп ≡SiOH по сравнению с =BOH является большее смещение п.п. 3749 $см^{-1}$ по сравнению со смещением п.п. 3703 $см^{-1}$ при адсорбции электронодонорных молекул на поверхности пористого стекла [52].

Электроноакцепторные свойства модифицированной поверхности. Совместные спектральные и гравиметрические исследования свидетельствуют о том, что количество координационно связанных с поверхностью молекул пиридина соответствует количеству молекул BBr_3, прореагировавших с силанольными группами кремнезема [46]. В то же время спектр молекул пиридина, адсорбированных на модифицированном, а затем гидролизованном кремнеземе, указывает на образование только водородной связи. Таким образом, эти данные позволяют сделать вывод, что электроноакцепторные свойства бора на поверхности определяются природой связанного с ним атома [46, 49].

Влияние этих факторов на акцепторную способность атомов бора исследовалось в [46] путем квантово-химического расчета молекулярных моделей поверхности борсодержащего кремнезема. Рассчитывались модели поверхности $(OH)_3Si-O-B\begin{smallmatrix}R_1\\R_2\end{smallmatrix}$ полностью ($R_1 = R_2 = Cl$, кластер VII), частично ($R_1 = Cl$, $R_2 = OH$, кластер VIII) модифицированного и полностью ($R_1 = R_2 = OH$, кластер IX) гидролизованного кремнезема. Рассчитывались также модели дегидроксилированного борсодержащего кремнезема ($R_1 = R_2 = O–Si(OH)_3$, кластер X) с плоской и тригональной конфигурацией связей B–O. Электроноакцепторные свойства оценивались по положению электронного уровня, локализованного на атоме B, по энергии взаимодействия с NH_3 и степени переноса заряда на молекулу. Результаты расчета указывают, что атомы B, связанные с атомами кислорода гидроксильных

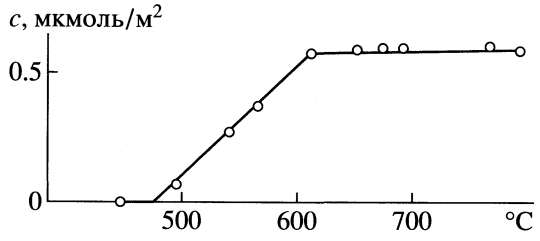


Рис. 6. Зависимость концентрации электроноакцепторных центров модифицированного BCl_3 и затем гидролизованного аэросила от температуры обработки в вакууме.

групп (кластеры VIII и IX) проявляют более низкую координационную способность, чем в случае связывания с атомами Cl (кластер VII). Это свидетельствует о понижении электроноакцепторной способности поверхностных атомов бора при гидролизе связей B–Cl. Атомы бора в конфигурации плоского треугольника (кластер X) проявляют еще более низкую электроноакцепторную способность.

На рис. 6 представлено изменение концентрации электроноакцепторных центров на поверхности гидролизованного борсодержащего аэросила от температуры вакуумной обработки образца. Видно, что формирование электроноакцепторных центров происходит при 500–600°C, при этом не более 30% от общего числа атомов бора проявляют электроноакцепторные свойства. На основании рассмотренных результатов квантовохимического расчета можно предположить, что появление этих центров связано с образованием при дегидроксилировании на поверхности боросиликатов с отличной от плоской конфигурацией связей B–O.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Начальная стадия формирования наноструктурных образований при химических реакциях модифицирования кремнеземов определяется типом реакционных центров и их распределением по поверхности. Установлено существенное различие в концентрации и распределении свободных и H-связанных силанольных групп и силоксановых мостиков на поверхности силикагеля и кремнеземов пирогенного происхождения (аэросилы). После обработки кремнеземов при умеренных температурах (до 400°C) удаляются H-связанные силанольные группы и образуются малонапряженные силоксановые связи. Обработка при высоких температурах (выше 600°C) сопровождается более глубокой реконструкцией поверхности. При этом изменяются свойства остающихся на поверхности силанольных групп и появляются новые более напряженные силоксановые связи. Изменение свойств силанольных групп и напряженности силоксановых связей при дегидроксилировании поверхности в значительной степени нивелируется релаксацией структуры кремнекислородной матрицы. Эта релаксация в основном обусловлена безбарьерным изменением угла связей Si–O–Si кремнеземной матрицы. Все эти факторы определяют соотношение монодентатных и мостиковых структур при модифицировании поверхности кремнезема галогенидами кремния и бора.

При гидролизе химически модифицированных кремнеземов разрываются прежде всего связи Si–O–B мостиковых структур. Таким образом, тип кремнезема и режим его предварительной термической обработки в значительной степени определяют формирование структуры поверхностных наносистем.

Электроноакцепторные свойства поверхностных структур модифицированного кремнезема зависят от природы химической связи атома бора и степени искажения структуры фрагментов молекул модификатора. Термическая обработка модифицированных кремнеземов приводит к образованию фаз внедрения.

Дальнейшее развитие работ по компьютерному моделированию структурно организованных поверхностных систем должно основываться на еще более широком использовании неэмпирических квантово-химических методов и совершенных программ оптимизации геометрии. Спектральные исследования должны быть распространены в область низких частот на системы, имеющие в своем составе атомы Ti, V и Cr.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
2. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с.
3. *Литтл Л.Н.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.
4. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. м.: Химия, 1986. 248 с.
5. *Тертых В.А., Белякова Л.А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наук. думка, 1991. 261 с.
6. *Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю.* // Российск. хим. журн. 1996. Т. 40. С. 65.
7. *Лыгин В.И.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1735.
8. *Стенсел Д.М.* Спектры комбинационного рассеяния в катализе. М.: Мир, 1994. 253 с.
9. *Van der Voort P., Gollis-D'Hamers I., Vansant E.F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. P. 3751.

10. *Van der Voort P., Vrancken K.C., Vansant E.F.* // Ibid. 1995. V. 91(2). P. 353.
11. *Possemiers K., Van der Voort P., Vansant E.F.* // Ibid. 1996. V. 92(4). P. 679.
12. *Осипенкова О.В., Малков А.А., Малыгин А.А.* // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 4. С. 549.
13. *Осипенкова О.В., Малков А.А., Малыгин А.А.* // Там же. 1996. Т. 66. № 1. С. 7.
14. *Morrow B.A., Hardin A.H.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 3135.
15. *Tripp C.P., Hair M.L.* // Ibid. 1993. V. 97. P. 5693.
16. *Bunker B.C., Haaland D.M., Ward K.J. et al.* // Surf. Sci. 1989. V. 219. P. 406.
17. *Дункен Х., Лыгин В.И.* Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980 с.
18. *Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д.* Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь. М.: ВИНИТИ, 1984. Т. 9. 161 с.
19. *Гунько В.М.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1283.
20. *Gibbs G.V.* // Amer. Minner. 1982. V. 667. № 1. P. 421.
21. *Лыгин В.И., Лыгина И.А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 5. С. 1180.
22. *Лыгин В.И.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 4. С. 526.
23. *Лыгин В.И., Магомедбеков Х.Г.* // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 3. С. 28.
24. *Pelmenschikov A.G., Morosi G., Gamba A. et al.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 1197.
25. *Игнатов С.К., Багатурьянц А.А., Разуваев А.Г. и др.* Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 7. С. 1825.
26. *Радциг В.А., Сенченя И.Н.* // Там же. 1998. № 8. С. 1951.
27. *Ignatov S.K., Rasuvaev A.G., Molotovshikova M.V.* // Chem. Phys. Reports. 1996. V. 15. P. 783.
28. *Гунько В.М.* // Кинетика и катализа. 1993. Т. 34. № 3. С. 463.
29. *Hoffmann P., Knosinger E.* // Surf. Sci. 1987. V. 188. № 1. P. 181.
30. *Young G.I.* // J. Colloid Sci. 1958. V. 13. P. 67.
31. *Morrow B.A., Cody I.A.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 7. P. 761.
32. *Morrow B.A., Devi A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1972. V. 68. P. 403.
33. *Morrow B.A., Cody I.A.* // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. № 18. P. 1995.
34. *Morrow B.A., Cody I.A.* // Ibid. 1976. V. 80. № 18. P. 1998.
35. *Morrow B.A., Cody I.A.* // Ibid. 1976. V. 80. 2761.
36. *Волков А.В., Киселев А.В., Лыгин В.И.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 1214.
37. *Лыгин В.И., Сераэтдинов А.Д., Чертихина О.И.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 11. С. 2948.
38. *Lygin V.I., Chertichina O.I.* // Colloids and Surfaces. 1992. V. 63. P. 93.
39. *Лыгин В.И., Сераэтдинов А.Д.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 11. С. 2955.
40. *Киселев А.В., Лыгин В.И., Щепалин К.Л.* // Там же. 1986. Т. 60. № 7. С. 1701.
41. *Лыгин В.И., Пащенко К.П.* // Там же. В печати.
42. *Киселев А.В., Лыгин В.И., Соломонова И.Н.* // Коллоидн. журн. 1964. Т. 26. С. 324.
43. *Алесковский В.Б.* Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука, 1976. 138 с.
44. *Киселев А.В., Лыгин В.И., Щепалин К.Л.* // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. С. 185.
45. *Кирютенко В.И., Киселев А.В., Лыгин В.И., Щепалин К.Л.* // Там же. 1974. Т. 15. № 6. С. 1584.
46. *Лыгин В.И., Сераэтдинов А.Д., Хлопова З.Г., Щепалин К.Л.* Катализ. Фундаментальные и прикладные исследования. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 223.
47. *Bermuder V.M.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 3249.
48. *Possemiers K., Vrancken K.C., Van der Voort P., Vansant E.F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91(14). P. 2173.
49. *Киселев А.В., Лыгин В.И., Щепалин К.Л.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 4. С. 1521.
50. *Лыгин В.И.* // Там же. 1994. Т. 68. № 5. С. 866.
51. *Лыгин В.И., Сераэтдинов А.Д., Гладышев П.П., Чертихина О.И.* // Там же. 1992, Т. 66. № 3. С. 791.
52. *Hair M.L., Hertl W.* // Phys. Chem. 1973. V. 77. № 16. P. 1965.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1360–1365

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ И РАСТВОРОВ В УСЛОВИЯХ ПОЛИВАРИАНТНЫХ РАВНОВЕСИЙ

© 2000 г. Н. А. Чарыков*, Б. А. Шахматкин, М. В. Чарыкова*****

** Санкт-Петербургский технологический институт*

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

**** Санкт-Петербургский государственный университет*

Поступила в редакцию 07.04.99 г.

Получена общая и наиболее простая система дифференциальных уравнений кривых открытой кристаллизации произвольного числа твердых фаз постоянного и переменного составов из расплавов (в изобарических условиях при понижении температуры) и из растворов (в изотермо-изобарических условиях при отгонке растворителя) для системы с произвольным числом компонентов. Показано, что диаграммы открытой кристаллизации этих типов топологически изоморфны.

ОТКРЫТАЯ МНОГОФАЗНАЯ ИЗОБАРИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ

Диаграммы открытой кристаллизации, протекающей из многокомпонентных расплавов при изменении температуры, представляют, по-видимому, больший интерес с точки зрения разработки технологических схем и моделирования природных процессов, чем простые диаграммы плавкости. Как следствие, термодинамика указанных фазовых процессов разработана весьма подробно для твердых фаз как переменного, так и постоянного составов (равно как и термодинамика процессов открытого испарения). Отметим, прежде всего, основополагающие работы [1–5]. Однако это относится, прежде всего, к случаю двухфазного равновесия кристаллизации расплав – одна твердая фаза (см., например, [1]). Общей термодинамической теории, описывающей кристаллизационное равновесие при открытой кристаллизации произвольного числа твердых фаз (≥ 2) постоянного или переменного состава при изменении температуры в условиях поливариантных равновесий (число степеней свободы системы $f \geq 2$), нами в литературе не обнаружено. Это, на наш взгляд, связано, прежде всего, с тем, что подобные процессы кристаллизации могут протекать лишь в системах с весьма высоким числом компонентов (n), которые до настоящего времени остаются недостаточно изученными. В частности, для процессов политермической кристаллизации это системы с $n \geq 4$, поскольку при $n = 3$ кристаллизации даже двух твердых фаз протекает при движении по моновариантной кривой трехфазных равновесий ($f = 1$), и рассмотрение такого случая тривиально. Кроме того, отметим две особенности процессов открытой кристаллизации. Первая – открытый фазовый процесс требует, чтобы образующиеся фазы непрерывно отводились из сферы фазового равновесия [1]. Однако указанное условие не является обязательным в случае кристаллизации твердых фаз постоянного состава (именно в силу этого постоянства). В случае кристаллизации твердых растворов при отсутствии условий, ведущих к механическому разрушению образовавшихся кристаллов, в равновесии с расплавом находится только поверхностный слой твердых фаз, состав которого, в силу ограничений на скорость твердофазной диффузии, отличается от состава глубинных слоев, что также не ограничивает наше рассмотрение. Вторая особенность – при понижении температуры часть фаз может кристаллизоваться из расплава, а другая часть растворяться в нем (перитектическая кристаллизация какого-либо рода). Как будет показано ниже, и это обстоятельство не противоречит нашему рассмотрению.

Итак, рассмотрим n-компонентный расплав ($n \geq 4$) при $p = \text{const}$, из которого в условиях $(r+1)$-фазного равновесия при понижении температуры кристаллизуются r твердых фаз ($s1$, $s2$, …, $sr (r \geq 2)$). "Образуем" (в математическом плане "образование" может означать как кристаллизацию, так и растворение) из расплава состава $\mathbf{X}^{(l)}$, содержащего один моль компонентов, r твердых фаз равновесных составов $\mathbf{X}^{(si)}$, содержащих $dm^{(si)}$ моль компонентов. Естественно, $dm^{(si)}$ может иметь произвольный знак, но хотя бы для одной твердой фазы значение $dm^{(si)}$ должно быть больше нуля. При таком процессе новый состав расплава сместится на вектор $d\mathbf{X}^{(l)}$ и уравнение баланса масс примет следующий вид:

$$\mathbf{X}^{(l)} = (\mathbf{X}^{(l)} + d\mathbf{X}^{(l)})\left(1 - \sum_{i=1} dm^{(si)}\right) + \sum_{i=1} \mathbf{X}^{(si)} dm^{(si)} \quad (1)$$

или, если пренебречь членами второго порядка малости $d\mathbf{X}^{(l)}\sum_{i=1} dm^{(si)}$,

$$d\mathbf{X}^{(l)} = -\sum_{i=1}(\mathbf{X}^{(si)} - \mathbf{X}^{(l)})dm^{(si)}. \qquad (2)$$

Векторное уравнение (2) эквивалентно $(n-1)$ независимым скалярным дифференциальным уравнениям (по всем составляющим векторов состава). Видно, что система дифференциальных уравнений открытой кристаллизации (2) в рассматриваемых условиях имеет вид, изоструктурный системе дифференциальных уравнений, описывающей открытую кристаллизацию одной твердой фазы [1], и переходит в нее при $r = 1$. Известно, что при $r = 1$ система (2) тривиально интегрируется для случая кристаллизации фазы постоянного состава (во всей области двухфазного равновесия), а также для случая кристаллизации твердых растворов в ближайших окрестностях особых точек (вершин концентрационного симплекса, фигуративных точек соединений и точек экстремумов температур плавления твердых растворов) [1–5]. Во всех остальных случаях *всегда возможно* осуществить численное решение системы (2).

В нашем случае решение в явном виде невозможно получить даже при рассмотрении случая кристаллизации фаз постоянного состава. Более того, система дифференциальных уравнений (2) при $r \geq 2$ не устраивает нас в принципе, поскольку нам неизвестны соотношения между величинами $dm^{(si)}$ $(1 \leq i \leq r)$. Фигуративные точки сосуществующих $(r+1)$ фаз могут скользить по поливариантным гиперповерхностям $(r+1)$-фазных равновесий произвольным образом. Между тем, во всех случаях (и при $r = 1$, и при $r \geq 2$) кривая открытой кристаллизации есть именно моновариантная кривая, единственным образом определенная на гиперповерхности $(r+1)$-фазных равновесий произвольной вариантности.

Таким образом, для формирования принципиально разрешаемой системы дифференциальных уравнений открытой кристаллизации в нашем случае необходимо или определить значения производных $(dm^{(si)}/dm^{(sj)})_{p,\,\mathrm{cryst}}$ $(1 \leq i, j \geq r;\ i \neq j$, "cryst" – означает принадлежность кривой открытой кристаллизации), или вообще исключить величины вида $dm^{(si)}$ $(1 \leq i \leq r)$ из системы дифференциальных уравнений (2), как удается сделать для случая $r = 1$ [1]. Воспользуемся для этого системой дифференциальных обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса для попарных равновесий $(1 - si)$ при $p = \mathrm{const}$. Будем записывать эти уравнения в переменных состава расплава (l), поскольку для твердых фаз постоянного состава уравнения в их переменных теряют смысл, а мы не хотим терять общность при постановке задачи. Итак имеем систему:

$$(\mathbf{X}^{(si)} - \mathbf{X}^{(l)})\hat{G}^{(l)}d\mathbf{X}^{(l)} = S^{(si\to l)}dT \quad (1 \leq i \leq r). \qquad (3)$$

Здесь $S^{(si\to l)}(\equiv Q^{(si\to l)}/T)$ – дифференциальный молярный энтропийный (тепловой) эффект растворения i-й твердой фазы в расплаве; $\mathbf{X}^{(\tau)}$ – вектор, характеризующий положение фигуративной точки фазы τ в концентрационном пространстве $(\tau = l, si)$; $d\mathbf{X}^{(\tau)}$ – вектор, характеризующий смещение $\mathbf{X}^{(\tau)}$ при смещении $(r+1)$-фазного равновесия; $\hat{G}^{(l)}$ – оператор, соответствующий матрице вторых производных $G_{ij}^{(l)} \equiv (\partial^2 G^{(l)}/\partial X_i^{(l)}\partial X_j^{(l)})_{T,\,p,\,X_{k\neq j,n}}$, $G^{(l)}$ – средний молярный потенциал фазы l, причем матрица оператора $\hat{G}^{(l)}$, равно как и миноры ее главной диагонали, положительно определены согласно критериям устойчивости. Подставим уравнения системы (2) в систему уравнений (3):

$$(\mathbf{X}^{(si)} - \mathbf{X}^{(l)})\hat{G}^{(l)}\sum_{j=1}^{r}(\mathbf{X}^{(sj)} - \mathbf{X}^{(l)})dm^{(sj)} = -S^{(si\to l)}dT \quad (1 \leq i \leq r). \qquad (4)$$

Будем полагать, что составы сосуществующих фаз l, si $(1 \leq i \leq r)$ линейно независимы, иными словами, линейно независимыми будем полагать векторы $(\mathbf{X}^{(si)} - \mathbf{X}^{(l)})$. Противный случай тривиален – температура межфазного равновесия либо постоянна, либо проходит через экстремум $(dT = 0)$, что формулируется в известном правиле Гиббса; при этом открытый фазовый процесс, сохраняющий число равновесных фаз, невозможен [1]. Система (4), таким образом, всегда совместна при разрешении ее относительно $dm^{(si)}$. Главный определитель системы (4) формирует определитель Грама [6]:

$$\mathrm{Gr}^{(r)} = \begin{vmatrix} (\mathbf{X}^{(s1)} - \mathbf{X}^{(l)})\hat{G}^{(l)}(\mathbf{X}^{(s1)} - \mathbf{X}^{(l)}) & \ldots & (\mathbf{X}^{(sr)} - \mathbf{X}^{(l)})\hat{G}^{(l)}(\mathbf{X}^{(s1)} - \mathbf{X}^{(l)}) \\ (\mathbf{X}^{(s1)} - \mathbf{X}^{(l)})\hat{G}^{(l)}(\mathbf{X}^{(s2)} - \mathbf{X}^{(l)}) & \ldots & (\mathbf{X}^{(sr)} - \mathbf{X}^{(l)})\hat{G}^{(l)}(\mathbf{X}^{(s2)} - \mathbf{X}^{(l)}) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ (\mathbf{X}^{(s1)} - \mathbf{X}^{(l)})\hat{G}^{(l)}(\mathbf{X}^{(sr)} - \mathbf{X}^{(l)}) & \ldots & (\mathbf{X}^{(sr)} - \mathbf{X}^{(l)})\hat{G}^{(l)}(\mathbf{X}^{(sr)} - \mathbf{X}^{(l)}) \end{vmatrix} \neq 0. \qquad (5)$$

Здесь и далее верхний индекс (r) указывает на размерность определителей. Обычно в математике оператор Грама обозначается латинской буквой G, однако, мы вынуждены отказаться от общепринятого обозначения, поскольку оно совпадает с обозначением потенциала Гиббса. Согласно свойствам определителей Грама [6], определитель (5) отличен от нуля, поскольку векторы, образующие скалярные произведения в его элементах:

$$Gr_{i,j} \equiv Gr_{j,i} \equiv (\mathbf{X}^{(si)} - \mathbf{X}^{(l)})\hat{G}^{(l)}(\mathbf{X}^{(sj)} - \mathbf{X}^{(l)}) \equiv$$
$$\equiv \sum_{p=1}^{n-1}\sum_{q=1}^{n-1} G_{pq}^{(l)}(X_p^{(si)} - X_p^{(l)})(X_q^{(sj)} - X_q^{(l)}),$$

линейно независимы [6] по условиям рассмотрения. Введем в рассмотрение также определители:

$$\Delta_k^{(r)} = \begin{vmatrix} Gr_{1,1} & \dots & Gr_{k-1,1} & S^{(s1\to l)} & Gr_{k+1,1} & \dots & Gr_{r,1} \\ Gr_{1,2} & \dots & Gr_{k-1,2} & S^{(s2\to l)} & Gr_{k+1,2} & \dots & Gr_{r,2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ Gr_{1,r} & \dots & Gr_{k-1,r} & S^{(sr\to l)} & Gr_{k+1,r} & \dots & Gr_{r,r} \end{vmatrix}. \quad (6)$$

Тогда решение системы (4) и интересующие нас производные имеют вид

$$dm^{(sk)} = -\frac{\Delta_k^{(r)}}{\mathrm{Gr}^{(r)}}dT, \quad \left(\frac{dm^{(si)}}{dm^{(sj)}}\right)_{p,\,\mathrm{cryst}} = \frac{\Delta_i^{(r)}}{\Delta_j^{(r)}}, \quad (7)$$

а само векторное уравнение кривой открытой кристаллизации принимает форму

$$d\mathbf{X}^{(l)}\mathrm{Gr}^{(r)} = \sum_{i=1}^{r}(\mathbf{X}^{(si)} - \mathbf{X}^{(l)})\Delta_i^{(r)}dT \quad (8)$$

или в скалярном виде

$$\left(\frac{dX_j^{(l)}}{dX_k^{(l)}}\right)_{p,\,\mathrm{cryst}} = \left(\sum_{i=1}^{r}(X_j^{(si)} - X_j^{(l)})\Delta_i^{(r)}\right) \Big/ \left(\sum_{i=1}^{r}(X_k^{(si)} - X_k^{(l)})\Delta_i^{(r)}\right). \quad (9)$$

Определить сигнатуру $dm^{(si)}$ при понижении температуры apriori невозможно (все зависит от типа кристаллизации – эвтектическая, перитектическая первого рода, перитектическая второго рода и т.д.). Однако представляется возможным определить знак следующей суммы:

$$dm^{(\mathrm{shet})} = \sum_{i=1}^{r} dm^{(si)}, \quad (10)$$

где $m^{(\mathrm{shet})}$ – масса гетерогенного комплекса твердых фаз (shet), имеющего состав $\mathbf{X}^{(\mathrm{shet})}$. В этом случае уравнение кривой открытой кристаллизации примет хорошо знакомый вид

$$d\mathbf{X}^{(l)} = -(\mathbf{X}^{(\mathrm{shet})} - \mathbf{X}^{(l)})dm^{(\mathrm{shet})}, \quad (11)$$

и после элементарных преобразований получаем

$$\left(\frac{dX_i^{(l)}}{dX_j^{(l)}}\right)_{p,\,\mathrm{cryst}} = \frac{X_i^{(l)} - X_i^{(\mathrm{shet})}}{X_j^{(l)} - X_j^{(\mathrm{shet})}} \quad (i, j = 1, \dots, n). \quad (12)$$

Подставив уравнение (11) в дифференциальное обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса для двухфазного равновесия расплава с гетерогенным комплексом (l-shet), получаем

$$\left(\frac{dT}{dm^{(\mathrm{shet})}}\right)_{p,\,\mathrm{cryst}} = -\frac{1}{S^{(\mathrm{shet}\to l)}}\{(\mathbf{X}^{(\mathrm{shet})} - \mathbf{X}^{(l)})\hat{G}^{(l)}(\mathbf{X}^{(\mathrm{shet})} - \mathbf{X}^{(l)})\} < 0. \quad (13)$$

Не рассматривая чрезвычайно редко встречающиеся процессы так называемой "ретроградной кристаллизации", практически без потери общности примем, что дифференциальный молярный энтропийный (тепловой) эффект растворения гетерогенного комплекса твердых фаз в расплаве положителен $S^{(\mathrm{shet}\to l)}(\equiv Q^{(\mathrm{shet}\to l)}/T) > 0$. Выражение в фигурных скобках формирует, согласно критериям устойчивости расплава, положительно определенную по теореме Сильвестра квадратичную форму. Таким образом, *при уменьшении температуры гетерогенной системы суммарная масса (в числах молей) твердых фаз в системе монотонно возрастает в отличие от масс каждой из твердых фаз по отдельности.* Система уравнений (12) не может быть проинтегрирована явно даже в случае твердых фаз постоянного состава, поскольку в рассматриваемом процессе $d\mathbf{X}^{(\mathrm{shet})} \neq \mathbf{0}$. Кроме того, такая система вообще не позволяет установить значения функций $\mathbf{X}^{(si)}$, $d\mathbf{X}^{(si)}$, $dm^{(si)}$, важных для технолога или экспериментатора.

Реальная альтернатива предложенному методу решения – это основанное на принципе равновесия Гиббса [1] многократное (на каждом шаге построения кривой открытой кристаллизации) нахождение глобального условного минимума потенциала Гиббса всей гетерогенной системы (h) в условиях постоянства T, p и n_i (чисел молей компонентов системы). Основной (возможно единственный, однако, весьма существенный) недостаток рассмотренного метода заключается в том, что сама постановка задачи является математически не вполне корректной. При корректной формализации задачи необходимо каждый раз доказывать глобальность получаемого минимума потенциала $G^{(h)}$ (при наличии неопределенного

числа локальных минимумов), т.е. в термодинамическом плане каждый раз доказывать, что полученное состояние отвечает именно стабильному, а, например, не метастабильному равновесию. Отметим также, что, в силу существования топологического изоморфизма фазовых диаграмм различного типа [7, 8], аналогичные системы дифференциальных уравнений могут быть получены и для описания кривых открытой изотермо-изобарической кристаллизации при отгонке растворителя. В последнем случае рассмотрение должно учитывать реализацию так называемых "условий несвободы", наложенных на образующиеся из раствора твердые фазы [9]. Аналогичные кривые открытого (изобарического или изотермического) испарения или конденсации должны также обладать указанным изоморфизмом. Однако случай образования из гомогенной фазы сразу нескольких новых фаз для открытого испарения очень нетипичен (расслаивание пара), а для открытой конденсации, хотя и встречается заметно чаще (конденсация из охлаждаемого пара расслаивающихся жидкостей), практически никогда не сопровождается достаточно быстрым отводом образующихся капель жидкости из сферы фазового равновесия при конечных скоростях жидкофазной диффузии.

ОТКРЫТАЯ ИЗОТЕРМО-ИЗОБАРИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ПРИ ОТГОНКЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

Диаграммы открытой изотермо-изобарической кристаллизации, протекающей из многокомпонентных растворов при испарении растворителя, также представляют большой практический интерес, прежде всего при решении геохимических, гидрохимических, галургических задач. Теория кристаллизации такого типа при двухфазном равновесии изложена нами в [10]. Распространим ее на процессы многофазной кристаллизации. Будем рассматривать системы с $n \geq 5$, поскольку при $n = 4$ кристаллизация даже двух твердых фаз протекает при движении по моновариантной кривой трехфазных равновесий. Итак, рассмотрим n-компонентный раствор ($n \geq 5$) при $p, T = \text{const}$, из которого в условиях $(r + 1)$-фазного равновесия при отгонке растворителя кристаллизуются r твердых фаз ($s1, s2, \ldots, sr (r \geq 2)$). Сократим концентрационное пространство по растворителю, перейдя от $(n - 1)$-мерного вектора мольных долей компонентов $\mathbf{X}$ к $(n - 2)$-мерному вектору индексов Йенеке $\mathbf{Y}$:

$$Y_i = X_i/(1 - X_w) = n_i/\sum_{j \neq w}^{n} n_j, \quad \sum_{i=1}^{n-1} Y_i = 1, \quad (14)$$

где n_j – число молей j-го компонента в системе. "Образуем" из раствора состава $\mathbf{Y}^{(l)}$, содержащего один моль компонентов без растворителя, r твердых фаз равновесных составов $\mathbf{Y}^{(si)}$, содержащих $d\tilde{m}^{(si)}$ молей компонентов также без растворителя. Дифференциалы $d\tilde{m}^{(si)}$ могут иметь произвольный знак, но хотя бы для одной твердой фазы значение $d\tilde{m}^{(si)}$ должно быть больше нуля. Путем несложных преобразований из уравнений баланса масс получаем

$$d\mathbf{Y}^{(l)} = -\sum_{i=1}^{r} (\mathbf{Y}^{(si)} - \mathbf{Y}^{(l)}) d\tilde{m}^{(si)}. \quad (15)$$

При $r = 1$ система (15) легко интегрируется для случая кристаллизации фазы постоянного состава (во всей области двухфазного равновесия), а также для случая кристаллизации твердых растворов в ближайших окрестностях особых точек (вершин концентрационного симплекса, фигуративных точек соединений постоянного состава и точек экстремумов химического потенциала растворителя в полях или объемах, или гиперобъемах кристаллизации твердых растворов [10]). Во всех остальных случаях возможно осуществить численное решение системы (15). В нашем случае решение в явном виде невозможно, а система дифференциальных уравнений (15) при $r \geq 2$ нам неудобна по причинам, изложенным в предыдущем разделе. Преобразуем систему (15). Воспользуемся системой дифференциальных обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса для попарных равновесий (l–si) при p, $T = \text{const}$. Будем записывать эти уравнения в переменных состава раствора (l) в сокращенном концентрационном пространстве [11]:

$$(\mathbf{Y}^{(si)} - \mathbf{Y}^{(l)}) \hat{G}^{(l)}_{[w]} d\mathbf{Y}^{(l)} = M_w^{(si \to l)} d\mu_w \quad (r \leq i \leq r). \quad (16)$$

Здесь $M_w^{(si \to l)}$ – изменение числа молей растворителя при изотермо-изобарическом образовании фазы l из бесконечно большого количества фазы si (в расчете на 1 моль компонентов без растворителя); $\mathbf{Y}^{(\tau)}$ – вектор, характеризующий положение фигуративной точки фазы τ в сокращенном по растворителю концентрационном пространстве ($\tau = l, si$); $d\mathbf{Y}^{(\tau)}$ – вектор, характеризующий смещение $\mathbf{Y}^{(\tau)}$; $\hat{G}^{(l)}_w$ – оператор, соответствующий матрице вторых производных $G^{(l)}_{[w]ij} \equiv \equiv (\partial^2 G^{(l)}_{[w]}/\partial Y^{(l)}_i \partial Y^{(l)}_j)_{T, p, Y_{k \neq j, n-1, \mu_w}}$, $G^{(l)}_{[w]} \equiv G^{(l)} - \mu_w n_w$ – неполный потенциал Гиббса фазы l; μ_w – химический потенциал растворителя. Будем полагать, что составы сосуществующих фаз l, si ($1 \leq i \leq r$) линейно независимы в сокращенном пространстве, т.е. линейно независимыми будем полагать

векторы $(\mathbf{Y}^{(si)} - \mathbf{Y}^{(l)})$. В противном случае $d\mu_w = 0$ [12], и открытый фазовый процесс при изменении μ_w, сохраняющий число равновесных фаз, невозможен. Подставим уравнения системы (15) в систему уравнений (16) и после ряда преобразований получим

$$d\tilde{m}^{(sk)} = -\frac{\tilde{\Delta}_k^{(r)}}{\tilde{\mathrm{Gr}}^{(r)}} d\mu_w; \quad \left(\frac{d\tilde{m}^{(si)}}{d\tilde{m}^{(sj)}}\right)_{p,\,T,\,\mathrm{cryst}} = \frac{\tilde{\Delta}_i^{(r)}}{\tilde{\Delta}_j^{(r)}}, \quad (17)$$

$$d\mathbf{Y}^{(l)}\tilde{\mathrm{Gr}}^{(r)} = \sum_{i=1}^{r}(\mathbf{Y}^{(si)} - \mathbf{Y}^{(l)})\tilde{\Delta}_i^{(r)} d\mu_w, \quad (18)$$

$$\left(\frac{dY_j^{(l)}}{dY_k^{(l)}}\right)_{p,\,T,\,\mathrm{cryst}} = \left(\sum_{i=1}^{r}(Y_j^{(si)} - Y_j^{(l)})\tilde{\Delta}_i^{(r)}\right) \Big/ \left(\sum_{i=1}^{r}(Y_k^{(si)} - Y_k^{(l)})\tilde{\Delta}_i^{(r)}\right), \quad (19)$$

где индекс "p, T, cryst" означает принадлежность изотермо-изобарической кривой открытой кристаллизации при отгонке растворителя; соответствующий определитель Грама $\tilde{\mathrm{G}}\mathrm{r}^{(r)}$ отличен от нуля по условиям рассмотрения [6]:

$$\tilde{\mathrm{Gr}}^{(r)} = \begin{vmatrix} (\mathbf{Y}^{(s1)} - \mathbf{Y}^{(l)})\hat{G}_{[w]}^{(l)}(\mathbf{Y}^{(s1)} - \mathbf{Y}^{(l)}) & \dots & (\mathbf{Y}^{(sr)} - \mathbf{Y}^{(l)})\hat{G}_{[w]}^{(l)}(\mathbf{Y}^{(s1)} - \mathbf{Y}^{(l)}) \\ (\mathbf{Y}^{(s1)} - \mathbf{Y}^{(l)})\hat{G}_{[w]}^{(l)}(\mathbf{Y}^{(s2)} - \mathbf{Y}^{(l)}) & \dots & (\mathbf{Y}^{(sr)} - \mathbf{Y}^{(l)})\hat{G}_{[w]}^{(l)}(\mathbf{Y}^{(s2)} - \mathbf{Y}^{(l)}) \\ \dots & \dots & \dots \\ (\mathbf{Y}^{(s1)} - \mathbf{Y}^{(l)})\hat{G}_{[w]}^{(l)}(\mathbf{Y}^{(sr)} - \mathbf{Y}^{(l)}) & \dots & (\mathbf{Y}^{(sr)} - \mathbf{Y}^{(l)})\hat{G}_{[w]}^{(l)}(\mathbf{Y}^{(sr)} - \mathbf{Y}^{(l)}) \end{vmatrix} \neq 0, \quad (20)$$

$$\tilde{\Delta}_k^{(r)} = \begin{vmatrix} \tilde{G}r_{1,1} & \dots & \tilde{G}r_{k-1,1} & M_w^{(s1\to l)} & \tilde{G}r_{k+1,1} & \dots & \tilde{G}r_{r,1} \\ \tilde{G}r_{2,1} & \dots & \tilde{G}r_{k-1,2} & M_w^{(s2\to l)} & \tilde{G}r_{k+1,2} & \dots & \tilde{G}r_{r,2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \tilde{G}r_{1,r} & \dots & \tilde{G}r_{k-1,r} & M_w^{(sr\to l)} & \tilde{G}r_{k+1,r} & \dots & \tilde{G}r_{r,r} \end{vmatrix}, \quad (21)$$

$$\tilde{G}r_{i,j} \equiv \tilde{G}r_{j,i} \equiv (\mathbf{Y}^{(si)} - \mathbf{Y}^{(l)})\hat{G}_{[w]}^{(l)}(\mathbf{Y}^{(sj)} - \mathbf{Y}^{(l)}) \equiv \equiv \sum_{p=1}^{n-2}\sum_{q=1}^{n-2} G_{[w]pq}^{(l)}(Y_p^{(si)} - Y_p^{(l)})(Y_q^{(sj)} - Y_q^{(l)}). \quad (22)$$

Знаки дифференциалов $d\tilde{m}^{(si)}$ при отгонке растворителя зависят от типа кристаллизации (эвтоническая, перитоническая I рода, II рода и т.д.). Снова введем $d\tilde{m}^{(\mathrm{shet})} = \sum_{i=1}^{r} d\tilde{m}^{(si)}$ – массу гетерогенного комплекса твердых фаз (shet), имеющего состав в бессольватном концентрационном пространстве $\mathbf{Y}^{(\mathrm{shet})}$. В результате получаем

$$d\mathbf{Y}^{(l)} = -(\mathbf{Y}^{(\mathrm{shet})} - \mathbf{Y}^{(l)})d\tilde{m}^{(\mathrm{shet})}, \quad (23)$$

$$\left(\frac{dY_i^{(l)}}{dY_j^{(l)}}\right)_{p,\,T,\,\mathrm{cryst}} = \frac{Y_i^{(l)} - Y_i^{(\mathrm{shet})}}{Y_j^{(l)} - Y_j^{(\mathrm{shet})}} \quad (i, j = 1 \dots n-1). \quad (24)$$

Подставив уравнение (24) в дифференциальное обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса для двухфазного равновесия расплава с гетерогенным комплексом (l–shet), получаем

$$\left(\frac{d\mu_w}{d\tilde{m}^{(\mathrm{shet})}}\right)_{p,\,T,\,\mathrm{cryst}} = -\frac{1}{M_w^{(\mathrm{shet}\to l)}}\{(\mathbf{Y}^{(\mathrm{shet})} - \mathbf{Y}^{(l)})\hat{G}_{[w]}^{(l)}(\mathbf{Y}^{(\mathrm{shet})} - \mathbf{Y}^{(l)})\} < 0. \quad (25)$$

Условимся не рассматривать весьма узкий класс систем, обладающих так называемыми "запрещенными типами" диаграмм растворимости [13], т.е. систем, в которых кристаллизуются твердые фазы, более богатые растворителем, чем раствор. Тогда для гетерогенного комплекса справедливо, что $M_w^{(\mathrm{shet}\to l)} > 0$. Выражение в фигурных скобках – положительно определенная квадратичная форма.

Следовательно, *при изотермо-изобарическом уменьшении химического потенциала (отгонке) растворителя суммарная масса (в числах молей) твердых фаз в системе монотонно возрастает в отличие от масс каждой из твердых фаз по отдельности.* И на диаграммах растворимости, и на диаграммах плавкости существуют кристаллизационные процессы, в которых вначале $d\tilde{m}^{(si)} > 0$ (i-я фаза кристаллизуется), а затем $d\tilde{m}^{(si)} < 0$ (i-я фаза растворяется в растворе или расплаве) *на протяжении одной и той же кристаллизационной кривой* [14]. Точки, отвечающие условиям $d\tilde{m}^{(si)} = 0$, образуют поверхности точек касания гиперповерхностей $(r+1)$-фазных равновесий и

нод ($si - l$) [14]. Система уравнений (25) не может быть проинтегрирована явно в случае твердых фаз постоянного состава, поскольку в рассматриваемом процессе $d\mathbf{Y}^{(\text{shet})} \neq 0$, и не позволяет установить значения функций $\mathbf{Y}^{(si)}$, $d\mathbf{Y}^{(si)}$, $d\tilde{m}^{(si)}$.

Таким образом, полученными уравнениями можно пользоваться, если известны соответствующие диаграммы фазовых равновесий (диаграммы плавкости или растворимости), т.е. если имеются соответствующие экспериментальные данные по фазовым равновесиям или адекватная термодинамическая модель сосуществующих фаз. Тогда известны (в той или иной форме записи) операторы $\hat{G}^{(l)}$, $\hat{G}^{(l)}_{[w]}$ и функции $S^{(si\to l)}$, $M_w^{(si\to l)}$. Это требование является абсолютно общим для всех методов расчета процессов открытой кристаллизации, например, в методе условной минимизации потенциала $G^{(h)}$ фазовые диаграммы, хотя формально и не строятся, но всегда подразумевается возможность их построения. Полученные дифференциальные уравнения весьма просты, решение их легко и безусловно алгоритмизируется. В математическом плане такое решение, несомненно, проще решения задачи поиска условного минимума $G^{(h)}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32445а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 448 с.
2. *Жаров В.Т.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 2865.
3. *Жаров В.Т., Сторонкин А.В.* // Там же. 1969. Т. 43. С. 1126.
4. *Жаров В.Т., Серафимов Л.А.* Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Наука, 1975. 239 с.
5. *Филиппов В.К.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 4. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. С. 3.
6. *Ефимов И.В., Розендорн Э.Р.* Линейная алгебра и многомерная геометрия. М.: Наука, 1980. 527 с.
7. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 39.
8. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 277.
9. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Шахматкин Б.А.* // Там же. 1999. Т. 73. С. 711.
10. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. и др.* // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 989.
11. *Филиппов В.К., Соколов В.А.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 8. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 3.
12. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Шахматкин Б.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 417.
13. *Румянцев А.В., Чарыков Н.А.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 1082.
14. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 1936.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1366–1371

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:548.76

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРОВАНАДАТА УРАНИЛА И УРАНОВАНАДИЕВОЙ КИСЛОТЫ

© 2000 г. Н. В. Карякин, Н. Г. Чернорукова, Е. В. Сулейманов, М. И. Алимжанов, В. Л. Тростин, А. В. Князев

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 06.05.99 г.

Определены энтальпии образования кристаллических пированадата уранила и уранованадиевой кислоты при 298.15 K. Изучена температурная зависимость теплоемкости пированадата уранила в интервале 5–300 K и уранованадиевой кислоты в области 7–300 K. Вычислены энтальпия, энтропия, функция Гиббса и константа равновесия двух реакций синтеза уранованадиевой кислоты при 298.15 K.

Пированадат уранила $(UO_2)_2V_2O_7$ и уранованадиевая кислота $HVUO_6 \cdot 2H_2O$ – весьма перспективные реагенты для синтеза целого ряда уранованадатов различных элементов, многие из которых являются синтетическими аналогами природных соединений урана. В этой связи определение термодинамических функций этих веществ, безусловно, представляет научный и практический интерес. В данной работе приведены результаты определения стандартной энтальпии образования ($\Delta_f H°$) кристаллических пированадата уранила и уранованадиевой кислоты при 298.15 K, а также результаты измерения температурной зависимости изобарной теплоемкости (C_p) веществ в интервале 5–300 K для $(UO_2)_2V_2O_7$ и 7–300 K для $HVUO_6 \cdot 2H_2O$.

Синтез пированадата уранила проводили описанным нами в [1] методом твердофазной реакции. Для этого стехиометрическую смесь метаванадата аммония и оксида урана (VI) нагревали при 150°C в течение 6 ч; затем полученную смесь оксидов растирали в агатовой ступке в присутствии ацетона и прокаливали при 760°C в течение 3 суток. Уранованадиевую кислоту получали гидротермальной обработкой пированадата уранила при 180°C [2]. Состав соединений определяли с помощью электронного микроскопа SEM 515 фирмы "PHILIPS", оснащенного энергодисперсионным анализатором EDAX 9900 [3]. Согласно результатам анализа, состав соединений с учетом погрешностей метода (1 ат. %) отвечал брутто-формулам $V_2O_5 \cdot 2UO_3$ и $V_2O_5 \cdot 2UO_3 \cdot 5H_2O$ соответственно. Исследование их строения и свойств [2] методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и термографии дали основание представить формулы соединений в виде $(UO_2)_2V_2O_7$ и $HVUO_6 \cdot 2H_2O$.

Энтальпии химических реакций определяли в адиабатическом калориметре конструкции С.М. Скуратова, принципы работы которого подробно изложены в [4]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего, объемом 5 см^3, куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего, объемом 15 см^3, с раствором фтористоводородной кислоты (13 см^3). Смешивание реагентов осуществляли путем выбивания дна внутреннего сосуда с помощью тефлонового бойка. Тефлоновую ампулу помещали в тонкостенный медный цилиндр, на внешней поверхности которого расположены нагреватель (R = 40 Ом) и спаи медь-константановых термобатарей. Другие шесть спаев размещены на внутренней поверхности медного стакана с крышкой. Температуру в процессе измерений поддерживали автоматически с погрешностью $\pm 5 \times 10^{-4}$ K. Стакан помещен в адиабатическую оболочку-сосуд, наполненный водой и снабженный мешалкой и нагревателем. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления и цифровым вольтметром Щ-1516, включенным в мостовую схему. Погрешность определения изменения температуры составляла $\pm 1 \times 10^{-3}$ K.

В каждом опыте находили энергетический эквивалент калориметра, для чего использовали стандартную схему измерения работы электрического тока. Время измеряли с точностью до 0.1 с, что составляло менее 0.02% от периода пропускания тока (600 с). Падения напряжения на нагревателе калориметрической ампулы и эталонной катушке сопротивления (R = 10 Ом) определяли с погрешностью 0.055%. Ошибка определения массы вещества была менее 0.01%.

Для оценки случайной ошибки калориметрического опыта определяли энтальпию растворения KCl (марки "ос. ч.") в воде при 298.15 K (0.278 моль KCl в 1000 г H_2O). Среднее значение из результатов девяти опытов составило 17.49 ± ± 0.34 кДж/моль (соответствующее литературное значение равно 17.58 ± 0.34 кДж/моль [5]). Необ-

Таблица 1. Энтальпия образования и абсолютная энтропия реагентов реакций (5), (6) при 298.15 K

Свойство	V_2O_3(к) [7]	UO_3(к) [8]	H_2O(ж) [9]
$-\Delta_f H°$, кДж/моль	1552.3 ± 9.6	1223.8 ± 1.2	285.83 ± 0.04
$S°$, Дж/(моль K)	131.0 ± 1.3	98.62 ± 0.25	69.91 ± 0.21

ходимо отметить, что суммарная относительная погрешность зависит от величины тепловыделения, а также чистоты и однородности исследуемых образцов; она составляла 1.0–1.5%.

Приведенные в работе величины энтальпий реакций ($\Delta_r H°$) при 298.15 K являются средними из результатов пяти параллельных измерений. Погрешности $\Delta_r H°$(298 K) выражены доверительным интервалом с вероятностью 95%; при расчетах учитывали также погрешности определения энергетического эквивалента калориметрической системы (не более 0.5%). Суммарную погрешность расчета стандартных энтальпий образования определяли с помощью закона сложения ошибок.

Были выбраны следующие термохимические схемы для расчета стандартных энтальпий образования пированадата уранила и уранованадиевой кислоты.

При 298.15 K определяли энтальпию реакции стехиометрической смеси оксида ванадия (V) и оксида урана (VI) квалификации "ос. ч." и "х. ч." соответственно с водным раствором фтористоводородной кислоты:

$$[V_5O_5(к) + 2UO_3(к, \gamma)] + \\ + [847HF + 2354H_2O](р\text{-}р) \longrightarrow \text{раствор 1}. \quad (1)$$

Стехиометрическая смесь реагентов включала 0.0500 г V_2O_5 ($\nu = 2.75 \times 10^{-4}$ моль) и 0.1572 г UO_3 ($\nu = 5.50 \times 10^{-4}$ моль). С учетом поправки на теплообмен (±0.002 K) подъем температуры в опытах был на уровне 0.550 K. Средний результат пяти параллельных измерений составил $\Delta_r H°$(298 K) = = −302.3 ± 4.3 кДж/моль смеси. При тех же условиях определяли энтальпии реакций:

$$(UO_2)_2V_2O_7(к) + \\ + (847HF + 2354H_2O)(р\text{-}р) \longrightarrow \text{раствор 2}, \quad (2)$$

$$2HVUO_6 \cdot 2H_2O(к) + \\ + (847HF + 2350H_2O)(р\text{-}р) \longrightarrow \text{раствор 3}. \quad (3)$$

Навески $(UO_2)_2V_2O_7$ и $HVUO_6 \cdot 2H_2O$ брали в количествах 0.4145 г ($\nu = 5.50 \times 10^{-4}$ моль) и 0.2320 г ($\nu = 5.50 \times 10^{-4}$ моль) соответственно. Подъем температуры в опытах был на уровне 0.650 и 0.400 K в реакциях (2) и (3) соответственно. Средние результаты пяти параллельных измерений составили: $\Delta_r H_2^\circ$ (298 K) = −366.7 ± 2.1 кДж/моль и $\Delta_r H_3^\circ$ (298 K) = −223.4 ± 2.7 кДж/2 моль.

Поправка на разбавление исходного раствора фтористоводородной кислоты четырьмя молями воды, определяемая экспериментально, в пределах погрешностей измерений была близка к нулю. Поскольку в результате реакций (1)–(3) образуются истинные (молекулярные) растворы и атомные соотношения реагентов в левых частях всех уравнений одинаковы, полагали, что растворы, образующиеся в результате реакций (1)–(3), тождественны (заметим, что содержание воды в растворе 3 по сравнению с раствором 1 больше на 5 молей).

В этом случае вычитание уравнений (2) или (3) из уравнения (1) приводит к схемам следующих процессов:

$$V_2O_5(к) + 2UO_3(к, \gamma) \longrightarrow (UO_2)_2V_2O_7(к), \quad (4)$$

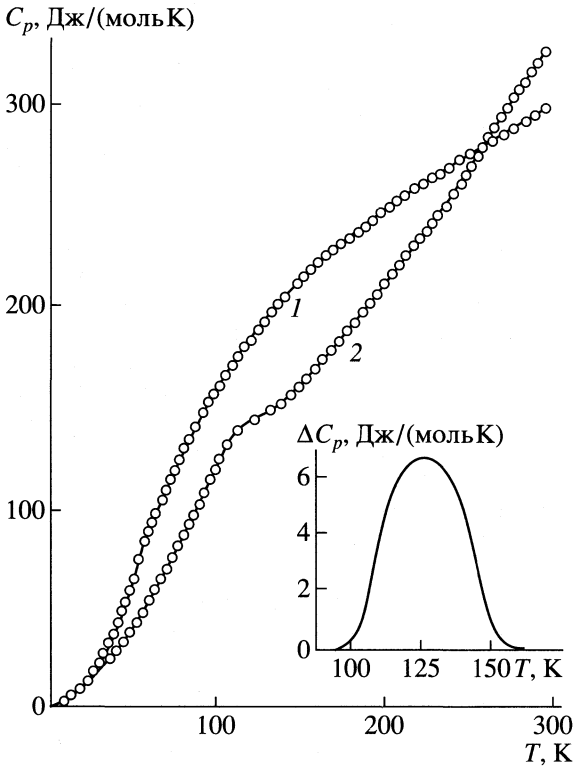
$$V_2O_5(к) + 2UO_3(к, \gamma) + \\ + 5H_2O(ж) \longrightarrow 2HVUO_6 \cdot 2H_2O(к), \quad (5)$$

энтальпии которых по закону Гесса соответственно равны: $\Delta_r H_4^\circ$ (298 K) = 64.4 ± 4.8 кДж/моль, $\Delta_r H_5^\circ$ (298 K) = −78.9 ± 5.1 кДж/моль. По этим величинам и известным стандартным энтальпиям образования кристаллических V_2O_5, UO_3 и жидкой воды (табл. 1) вычисляли стандартные энтальпии образования кристаллических пированадата уранила и уранованадиевой кислоты при 298.15 K. Получили:

$$\Delta_f H°(298\ K, (UO_2)_2V_2O_7, к) = \\ = -3935.5 \pm 12.0\ кДж/моль,$$

$$\Delta_f H°(298\ K, HVUO_6 \cdot 2H_2O, к) = \\ = -2754.0 \pm 5.5\ кДж/моль.$$

Теплоемкость кристаллических пированадата уранила и уранованадиевой кислоты измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре, элементы конструкции которого, методики измерений и калибровки описаны в работе [6]. Вещество помещали в платиновую калориметрическую ампулу объемом 7.5×10^{-6} м^3. Температуру измеряли германиевым (в области 5–15 K) и платиновым (15–300 K) термометрами сопротивления. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости ампулы, заполненной гелием до давления 8.5 кПа. Для проверки методики измерений была изучена теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали с надежными значе-



Температурные зависимости теплоемкости пированадата уранила (*1*) и уранованадиевой кислоты (*2*) и изменение теплоемкости уранованадиевой кислоты в области перехода.

ниями C_p бензойной кислоты [7] в пределах 2.0% при $T < 10$ K, 0.9% при $T = 10$–30 K и 0.3% при более высоких температурах.

Измеренная в 87 экспериментальных точках теплоемкость пированадата уранила (рисунок), во всем изученном интервале температур (5–300 K) монотонно возрастает, не проявляя видимых аномалий. Экстраполяцию кривой теплоемкости пированадата уранила ниже интервала измерений проводили по уравнению $C_p = 1.438 \times 10^{-3}\, T^3$, в котором были найдены коэффициент и показатель степени обработкой прямой линии в координатах C/T–T^2 методом наименьших квадратов в области температур 5–11 K. Полученное уравнение описывает экспериментальные значения C_p пированадата уранила при $T = 5$–11 K с погрешностью, меньшей 0.5%. Приняли, что и при более низких температурах это уравнение описывает теплоемкость вещества с такой же точностью.

Теплоемкость уранованадиевой кислоты (рисунок), измеренная в 92 экспериментальных точках в области 7–300 K, в интервале 105–160 K проявляет ярко выраженную аномалию – так называемый "горб". При повторном охлаждении образца до 80 K и последующим измерением его теплоемкости эта аномалия воспроизводилась. Причина указанной аномалии, связанная, вероятнее всего, со структурными изменениями, остается неясной и требует специального исследования вещества методом рентгеноструктурного анализа при температурах ниже и выше указанной области.

По площади, заключенной между экспериментальной кривой и интерполяционной прямой, рассчитывали энтальпию и энтропию перехода в кристаллической уранованадиевой кислоте. В результате получили: $\Delta_{tr}H^\circ = 210$ кДж/моль; $\Delta_{tr}S^\circ = 1.6$ Дж/(моль K). Экстраполяцию кривой теплоемкости уранованадиевой кислоты ниже интервала измерений проводили по уравнению $C_p = 4D(186.36/T)$, в котором коэффициент и характеристическая температура были найдены по экспериментальным значениям теплоемкости уранованадиевой кислоты в области 7–14 K. Полученное уравнение описывает экспериментальные значения C_p для $HVUO_6 \cdot 2H_2O$ при $T = 7$–14 K с погрешностью до 1.0%. При этом полагали, что и при более низких температурах оно описывает теплоемкость уранованадиевой кислоты с такой же точностью.

Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$, $C_p = f(\ln T)$ вычисляли энтальпии нагревания и абсолютные энтропии пированадата уранила и уранованадиевой кислоты. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости пированадата уранила и уранованадиевой кислоты приведены в табл. 2, 3.

По абсолютным энтропиям кристаллических пированадата уранила, уранованадиевой кислоты (табл. 2, 3) и соответствующих простых веществ (28.91 ± 0.33 – V [8], 50.21 ± 0.17 – U [9], 205.037 ± ± 0.033 – O_2 [10], 130.570 ± 0.033 Дж/(моль K) – H_2 [10]) вычисляли энтропии образования веществ при 298.15 K. В результате получили следующие значения:

$$\Delta_f S^\circ(298\ \text{K}, (UO_2)_2V_2O_7, \text{к}) =$$
$$= -930.0 \pm 2.1\ \text{Дж/(моль K)},$$

$$\Delta_f S^\circ(298\ \text{K}, HVUO_6 \cdot 2H_2O, \text{к}) =$$
$$= -930.5 \pm 2.1\ \text{Дж/(моль K)}.$$

По этим величинам и энтальпиям образования веществ вычисляли их функции Гиббса образования при 298.15 K. Получили:

$$\Delta_f G^\circ(298\ \text{K}, (UO_2)_2V_2O_7, \text{к}) =$$
$$= -3658.0 \pm 12.5\ \text{кДж/моль},$$

$$\Delta_f G^\circ(298\ \text{K}, HVUO_6 \cdot 2H_2O, \text{к}) =$$
$$= -2476.5 \pm 6.0\ \text{кДж/моль}.$$

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции уранованадиевой кислоты

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H(T)$–$H(0)$, кДж/моль	$S(T)$, Дж/(моль K)	–[$G(T)$–$H(0)$], кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.2892	0.00038	0.09832	0.00012
10	2.265	0.005626	0.6890	0.001264
15	6.590	0.02711	2.364	0.008354
20	11.30	0.07180	4.909	0.02637
25	16.44	0.1409	7.969	0.05833
30	22.25	0.2373	11.47	0.1068
35	28.60	0.3645	15.38	0.1737
40	35.00	0.5228	19.60	0.2612
45	41.40	0.7164	24.14	0.3700
50	41.70	0.9221	28.49	0.5024
55	54.40	1.160	33.01	0.6552
60	61.10	1.451	38.08	0.8333
65	68.00	1.773	43.23	1.036
70	75.00	2.131	48.53	1.266
75	82.40	2.524	53.95	1.522
80	89.80	2.955	59.51	1.805
90	103.8	3.992	70.88	2.457
100	118.4	5.037	82.61	3.224
110	126.0	6.260	94.27	4.109
120	139.2	7.583	105.8	5.109
130	149.2	9.029	117.3	6.225
140	156.0	10.56	128.7	7.455
150	161.2	12.14	139.6	8.797
160	168.4	13.79	150.2	10.25
170	177.2	15.52	160.7	11.80
180	187.6	17.34	171.1	13.46
190	198.2	19.27	181.5	15.22
200	208.8	21.30	192.0	17.09
210	219.0	23.44	202.4	19.06
220	229.2	25.68	212.8	21.14
230	239.2	28.03	223.2	23.32
240	250.1	30.47	233.6	25.60
250	262.0	33.03	244.1	27.99
260	274.4	35.71	254.6	30.48
270	287.4	38.52	265.2	33.08
273.15	291.6	39.43	268.6	33.92
280	300.6	41.48	275.9	35.79
290	313.8	44.53	286.7	38.60
298.15	324.9	47.12	295.4	40.04
300	327.4	47.72	297.4	41.51

Таблица 3. Теплоемкость и термодинамические функции пированадата уранила

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H(T)–H(0)$, кДж/моль	$S(T)$, Дж/(моль K)	$–[G(T)–H(0)]$, кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.1794	0.0002	0.0542	0.0001
10	1.545	0.003805	0.4604	0.000799
15	4.862	0.01890	1.639	0.005696
20	10.23	0.05583	3.727	0.01872
25	17.37	0.1242	6.748	0.04452
30	25.87	0.2318	10.65	0.08767
35	35.32	0.3845	15.34	0.1523
40	45.34	0.5859	20.70	0.2422
45	55.63	0.8383	26.64	0.3603
50	65.98	1.142	33.03	0.5093
55	76.22	1.498	39.80	0.6913
60	86.22	1.904	46.87	0.9078
65	95.91	2.360	54.15	1.660
70	105.2	2.863	61.60	1.450
75	114.2	3.411	69.17	1.777
80	122.7	4.004	76.81	2.141
90	138.6	5.312	92.20	2.986
100	153.1	6.771	107.6	3.985
110	166.2	8.369	122.8	5.137
120	178.3	10.09	137.8	6.440
130	189.4	11.93	152.5	7.892
140	199.6	13.88	166.9	9.489
150	209.2	15.92	181.0	11.23
160	218.0	18.06	194.8	13.11
170	226.4	20.28	208.3	15.12
180	234.1	22.58	221.4	17.27
190	241.4	24.96	234.3	19.55
200	248.3	27.41	246.8	21.96
210	254.7	29.93	259.1	24.49
220	260.7	32.50	271.1	27.14
230	266.4	35.14	282.8	29.91
240	271.7	37.83	294.3	32.79
250	276.6	40.57	305.4	35.79
260	281.3	43.36	316.4	38.90
270	285.7	46.20	327.1	42.12
273.15	287.0	47.10	330.4	43.15
280	289.8	49.07	337.6	45.44
290	293.7	51.99	347.8	48.87
298.15	296.7	54.40	356.0	51.74
300	297.4	54.95	357.8	52.40

Таблица 4. Энтальпия, энтропия и функция Гиббса реакций (5), (6) в расчете на 1 моль уранованадиевой кислоты при 298.15 K

Реакция	$-\Delta_r H°$, кДж/моль	$-\Delta_r S°$, Дж/(моль K)	$-\Delta_r G°$, кДж/моль
5	39.5 ± 7.5	43.5 ± 2.5	26.5 ± 8.5
6	71.5 ± 8.0	57.5 ± 3.0	54.5 ± 9.0

По полученным и литературным данным (табл. 1) вычисляли термодинамические функции реакций (5) и (6):

$$(UO_2)_2V_2O_7(к) + 5H_2O(ж) \longrightarrow 2HVUO_6 \cdot 2H_2O(к) \quad (6)$$

синтеза уранованадиевой кислоты (табл. 4).

Как следует из полученных результатов, реакции (5) и (6) синтеза уранованадиевой кислоты при стандартном давлении термодинамически разрешены при 298.15 K и характеризуются высокими значениями констант равновесия: 4.5×10^4 и 3.5×10^9 соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33631).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Черноруков Н.Г., Карякин Н.В., Сулейманов Е.В., Алимжанов М.И.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 6. С. 887.
2. *Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Князев А.В., Сучков А.И.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 6. С. 812.
3. *Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Посухова Т.В., Сергеева Н.Е.* Электронно-зондовые методы изучения минералов. М.: Изд-во МГУ, 1987. 231 с.
4. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 2. 434 с.
5. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. 10. Ч. 2. 441 с.
6. *Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П., Камелова Г.П.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 7. С. 2414.
7. *Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др.* // Измерит. техника. 1974. № 7. С. 29.
8. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1974. Вып. 7. 344 с.
9. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. 8. 527 с.
10. CODATA Key values // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 1. P. 4.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1372–1377

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 519.711.3:536.755

ПОКАЗАТЕЛИ ЛЯПУНОВА И ИЗБЫТОЧНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ СИНТЕЗА ФОСФИТА НАТРИЯ

© 2000 г. Э. М. Кольцова, А. Ю. Стругацкая, А. С. Скичко

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

Поступила в редакцию 11.05.99 г.

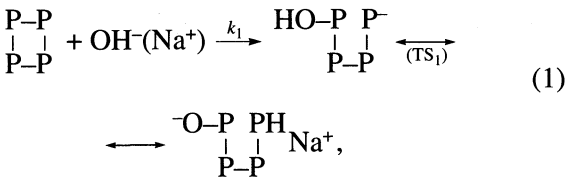
Продемонстрировано применение методов синергетики: метода показателей Ляпунова и анализа избыточного производства энтропии для исследования устойчивости режимов процесса синтеза фосфита натрия. Показано, что при синтезе фосфита натрия из фосфорного шлама и гидроксида натрия невозможно гарантировать получение химически чистого продукта.

Рассмотрим процесс синтеза фосфита натрия, получаемого из фосфорного шлама и гидроксида натрия при мольном соотношении P : NaOH, лежащем в интервале от 1 : 1 до 2 : 5. В экспериментальных исследованиях при различных мольных соотношениях P : NaOH, возникающих за счет варьирования расхода приливаемой щелочи или концентрации щелочи в исходном растворе, определялись концентрация гипофосфита натрия (в пересчете на фосфор обозначаемая как P_I) и концентрация фосфита натрия (в пересчете на фосфор обозначаемая как P_{III}) во времени. В результате экспериментальных исследований выяснилось [1], что отношение P_{III}/P_I чрезвычайно чувствительно к варьированию исходной концентрации щелочи и расхода приливаемой щелочи, о чем свидетельствуют экспериментальные кривые, приведенные на рис. 1.

Определим показатели Ляпунова при варьировании концентрации и расхода приливаемой щелочи. Однако прежде необходимо построить математическую модель процесса синтеза фосфита натрия.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ФОСФИТА НАТРИЯ

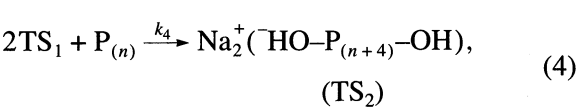
На основании анализа собственных экспериментальных и литературных данных [2–4] была построена формальная модель, описывающая кинетику образования фосфита и гипофосфита натрия, фосфина и водорода по реакциям, соответствующим следующей схеме:



(1)

$$TS_1 + 3NaOH + 4H_2O \xrightarrow{k_2} 4NaH_2PO_2 + 2H_2, \quad (2)$$

$$TS_1 + 2NaOH + 3H_2O \xrightarrow{k_3} 3NaH_2PO_2 + PH_3, \quad (3)$$



(4)

$$NaH_2PO_2 + NaOH \xrightarrow{k_5} Na_2HPO_3 + H_2, \quad (5)$$

$$TS_2 + 10NaOH + 6H_2O \xrightarrow{k_6} 6Na_2HPO_3 + 6PH_3 \quad (\text{при } n = 4). \quad (6)$$

Образование устойчивого промежуточного соединения TS_2 соответствует полифосфидному механизму превращения фосфора.

Синтез фосфита натрия протекает при наличии двух фаз – твердой (обусловленной присутствием в фосфорном шламе неорганической составляющей, в которой фосфор находится в расплавленном виде) и жидкой. Математическая модель представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений, составленных для каждого вещества, участвующего в процессе

синтеза. Запишем выражения для скоростей протекающих реакций для схемы (1)–(6)

$$W_1 = k_1 s[\mathrm{NaOH}]^a,$$
$$W_2 = k_2[\mathrm{TS_1}][\mathrm{H_2O(св.)}],$$
$$W_3 = k_3[\mathrm{TS_1}][\mathrm{H_2O(св.)}],$$
$$W_4 = k_4 s^2[\mathrm{NaOH}]^b[\mathrm{TS_1}], \quad (7)$$
$$W_5 = k_5[\mathrm{NaOH}]^2[\mathrm{NaH_2PO_2}],$$
$$W_6 = k_6[\mathrm{TS_1}],$$

где k_j – константа скорости реакции; s – площадь межфазной поверхности фосфор – водный раствор; a и b – порядки реакций (1) и (4) по щелочи, принимающие значения от 0 до 3 в зависимости от скорости перемешивания. В скорости реакции W_5 учитывается влияние гидроксида натрия как катализатора, поэтому концентрация гидроксида натрия в выражении W_5 имеет вторую степень. Значения констант и порядков рассматриваемых реакций в литературе отсутствуют, за исключением данных для реакции (5) [5], кинетика которой была исследована в разбавленных растворах и в отсутствие катализатора, что делает возможным использование известного значения k_5 ($3 \times \times 10^{-4}$ л^2 моль$^{-2}$ мин$^{-1}$) только в качестве начального приближения.

Обозначим объемные концентрации участвующих веществ [кг/м^3]:

$$c_1 = [\mathrm{P_4}], \quad c_2 = [\mathrm{NaOH}], \quad c_3 = [\mathrm{H_2O(св.)}],$$
$$c_4 = [\mathrm{NaH_2PO_2}], \quad c_5 = [\mathrm{Na_2HPO_3}], \quad c_6 = [\mathrm{PH_3}],$$
$$c_7 = [\mathrm{H_2}], \quad c_8 = [\mathrm{TS_1}], \quad c_9 = [\mathrm{TS_2}].$$

Поскольку белый фосфор практически не растворим в воде и щелочных растворах, предполагалось, что фосфор переходит из фосфорного шлама в раствор, где и реагирует с гидроксидом натрия. Рассмотрим частицу фосфорного шлама. Тогда изменение массы фосфора в частице будет:

$$dm_1/dt = -k_0 s(\bar{c}_1^{\mathrm{T}} - \bar{c}_1); \quad (8)$$

где $(\bar{c}_1^{\mathrm{T}} - \bar{c}_1)$ – движущая сила процесса извлечения фосфора, кг/кг; m_1 – масса фосфора в частице шлама, кг; k_0 – константа массоотдачи, кг/(м^{2}с); s – площадь поверхности частицы шлама, м^2, которая рассчитывается по формуле

$$s = 4\pi\left[\left(V_{\mathrm{m}} + \frac{m_1}{\rho_1^0}\right)\frac{3}{4\pi}\right]^{2/3},$$

V_{m} – объем минеральной и водной частей частицы шлама, м^3; ρ_1^0 – плотность фосфора, кг/м^3;

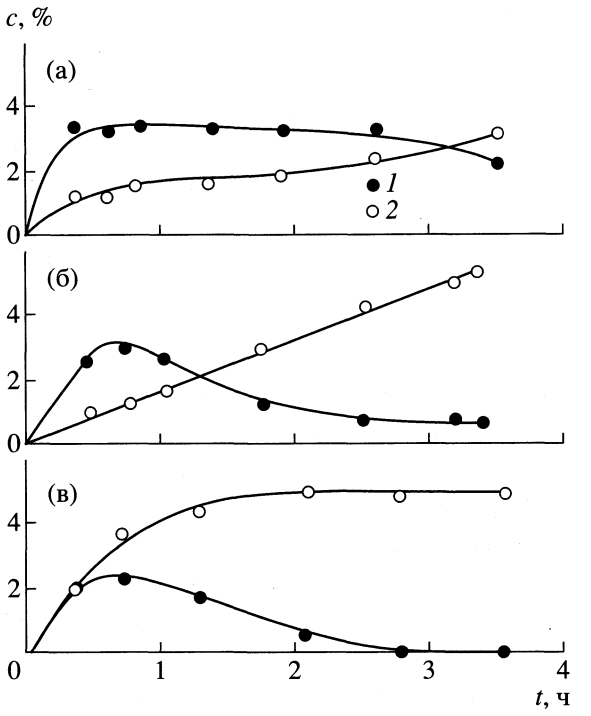


Рис. 1. Зависимость концентраций $\mathrm{P_I}$ (*1*) и $\mathrm{P_{III}}$ (*2*) от времени синтеза; P : NaOH = 1 : 1 (а), 1 : 2 (б) и 2 : 5 (в).

$\bar{c}_1^{\mathrm{T}} = m_1/(m_1 + m_{\mathrm{m}})$ – массовая концентрация фосфора в частице фосфорного шлама, кг/кг ; m_{m} – масса минеральной и водной частей частицы фосфорного шлама, кг; $\bar{c}_1$ – массовая концентрация фосфора в растворе, кг/кг. Объемная концентрация фосфора в растворе c_1 связана с массовой $\bar{c}_1$ соотношением: $\bar{c}_1 = c_1/\rho$, где ρ – плотность раствора, кг/м^3.

Изменение концентрации фосфора в растворе c_1 будет выглядеть следующим образом:

$$dc_1/dt = Nk_0 s(\bar{c}_1^{\mathrm{T}} - \bar{c}_1) - \gamma_{11}W_1 - \gamma_{14}W_4, \quad (9)$$

где N – число частиц в единице объема реактора. Первый член уравнения описывает количество фосфора, приходящее из фосфорного шлама в раствор, а второй и третий – описывают расход фосфора в ходе химических реакций (1) и (4).

Изменение концентрации гидроксида натрия записывается в виде

$$\frac{dc_2}{dt} = -\gamma_{21}W_1 - \gamma_{22}W_2 - \gamma_{23}W_3 - \gamma_{25}W_5 - \gamma_{26}W_6 + \frac{v_q}{V}c_2^0. \quad (10)$$

Уравнение описывает расход гидроксида натрия по реакциям (1)–(6) и поступление щелочи при

Таблица 1. Значение коэффициентов γ_{ij}

j	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	$i=7$	$i=8$	$i=9$
1	0.756	0.244	0	0	0	0	0	1.0	0
2	0	0.377	0.202	0.989	0	0	0.011	0.461	0
3	0	0.268	0.182	0.886	0	0.114	0	0.550	0
4	0.431	0	0	0	0	0	0	0.569	1.0
5	0	0.313	0	0.687	0.984	0	0.016	0	0
6	0	0.417	0.113	0	0.787	0.213	0	0	0.470

приливе, где v_q – расход подаваемой щелочи, м^3/ч; V – объем реакционной массы, м^3; c_2^0 – концентрация гидроксида натрия в подаваемом водном растворе, кг/м^3.

Изменение концентрации воды составит

$$\frac{dc_3}{dt} = -\gamma_{32}W_2 - \gamma_{33}W_3 - \gamma_{36}W_6 + \frac{v_q}{V}c_3^0, \qquad (11)$$

где c_3^0 – концентрация воды в подаваемом водном растворе щелочи, кг/м^3.

Изменения остальных компонентов описываются уравнениями

$$dc_4/dt = \gamma_{42}W_2 + \gamma_{43}W_3 - \gamma_{45}W_5, \qquad (12)$$

$$dc_5/dt = -\gamma_{45}W_5 + \gamma_{56}W_6, \qquad (13)$$

$$dc_6/dt = \gamma_{63}W_3 + \gamma_{66}W_6, \qquad (14)$$

$$dc_7/dt = \gamma_{72}W_2 + \gamma_{75}W_5, \qquad (15)$$

$$dc_8/dt = \gamma_{81}W_1 - \gamma_{82}W_2 - \gamma_{83}W_3 - \gamma_{84}W_4, \qquad (16)$$

$$dc_9/dt = \gamma_{94}W_4 + \gamma_{96}W_6. \qquad (17)$$

В математической модели коэффициенты γ_{ij} (где i = 1–9 – номер, соответствующий индексу вещества; j = 1–6 – номер реакции) находили следующим образом: записывали материальный баланс образования и расходования всех компонентов, участвующих в реакции. Полученные значения приведены в табл. 1.

Они отражают не только массовую долю, вносимую каждым компонентом в реакцию, но и полностью согласуются со стехиометрией реакций. Материальный баланс системы уравнений (1)–(6) с использованием рассчитанных коэффициентов γ_{ij} полностью сохраняется:

$$\sum_{i=1}^{9}\frac{dc_i}{dt} = \frac{v_q}{V}(c_2^0 + c_3^0).$$

Начальные условия системы: $m_1(t_0) = m_1$; $c_1(t_0) = c_1$; $c_i(t_0) = 0$ (i = 2–9).

Для решения уравнений математической модели (8)–(17) использовали устойчивую полунеявную разностную схему. К тому же систему уравнений (8)–(17) привели к безразмерному виду, используя следующие соотношения:

$$t' = t/t_0, \quad c_i' = c_i/c_0, \quad N' = N/N_0, \quad s' = s/s_0,$$

$$k_i' = k_i/k_{i0}, \quad m' = m/m_0, \quad V' = V/V_0, \quad v_q' = v_q/v_{q0},$$

где параметры с индексом "0" соответствуют характерным значениям параметров процесса. В качестве характерных значений кинетических констант взяты

$$k_{10} = 1/c_0^{a-1}s_0t_0, \quad k_{20} = 1/c_0t_0, \quad k_{30} = 1/c_0t_0,$$

$$k_{40} = 1/c_0^{b-1}s_0^2t_0, \quad k_{50} = 1/c_0^2t_0, \quad k_{60} = 1/t_0.$$

Для поиска кинетических констант использовали систему дифференциальных уравнений (8)–(17), приведенную к безразмерному виду. Константы математической модели находили стандартным методом случайного поиска из минимизации функции рассогласования. При поиске использовали экспериментальный материал 28 синтезов. Температуру синтезов поддерживали в интервале 95–100°C. Использовали шлам, содержащий 71% фосфора.

Для расчетов кинетических констант математической модели была составлена функция рассогласования следующего вида:

$$F = \sum_{i=1}^{N}\left[\left(\frac{c_4^{Ei} - c_4^{Pi}}{c_4^{Ei}}\right)^2 + \left(\frac{c_5^{Ei} - c_5^{Pi}}{c_5^{Ei}}\right)^2\right].$$

Как видно из приведенной функции рассогласования, константы математической модели искались путем приведения в соответствие расчетных (c^P) и экспериментальных (c^E) значений концентраций двух компонентов в растворе: гипофосфита и фосфита натрия. Результатом расчетов явился следующий набор констант (в безразмерном виде), приводящий функцию рассогласования к минимуму:

$$k_0' = 0.3\times10^{-8}, \quad k_1' = 0.0009, \quad k_2' = 2.0,$$

$$k_3' = 0.05, \quad k_4' = 4.0, \quad k_5' = 0.5, \quad k_6' = 0.1.$$

ПОКАЗАТЕЛИ ЛЯПУНОВА

На втором этапе исследования решался вопрос о чувствительности фазовых траекторий к начальным данным. Этот вопрос возник при анализе многочисленных экспериментальных данных, указывающих на значительные изменения выхода по фосфору и отношения P_{III}/P_I в продукте при незначительном варьировании количества (концентрации) и расхода (скорости прилива) вводимой щелочи.

В качестве критерия чувствительности использовали показатели Ляпунова (λ), которые рассчитывались как натуральный логарифм отношения нормы расхождения параметров выхода к норме расхождения начальных значений параметров:

$$\lambda = \ln\frac{|E(t)|}{|E(t_0)|}.$$

Отрицательное значение показателя Ляпунова свидетельствует о том, что данный выходной параметр устойчив к незначительным изменениям начальных данных, т.е. при незначительном изменении входного параметра выходной параметр практически не меняется. В случае положительного показателя Ляпунова значение выходного параметра сильно изменяется при незначительных изменениях начальных данных, т.е. значение выходного параметра неустойчиво к изменениям начальных данных.

В качестве нормы расхождения параметров выхода был взят модуль относительного изменения параметра выхода. Под относительным изменением параметра понимается отношение разности значений параметра в данном эксперименте и эксперименте, принятом за стандартный, к значению параметра в стандартном эксперименте, выраженное в процентах:

$$E(t) = \frac{c_{ст} - c_{тек}}{c_{ст}} \times 100\%.$$

Легко видеть, что модуль относительного изменения параметра обладает всеми свойствами нормы:

$$1)\ |E(t)| \geq 0,$$

$$2)\ \forall k > 0: |kE(t)| = k|E(t)|,$$

$$3)\ |E'(t) + E''(t)| \leq |E'(t)| + |E''(t)|.$$

В качестве начального данного брали концентрацию щелочи [NaOH], в качестве выходных параметров – конечные концентрации фосфита (P_{III}) и гипофосфита (P_I) натрия. Отклонение от стандартных экспериментальных значений для входного параметра было принято равным 5%; стандартное значение для концентрации NaOH составило 0.66 г/см^3. Результаты расчета приведены в табл. 2. Из приведенных данных видно, что конечная концентрация гипофосфита натрия чувствительна к незначительным изменениям количества вводимого NaOH, концентрация же фосфита натрия устойчива к его изменению. Это приводит к чувствительности отношения P_{III}/P_I и выхода по фосфору к входным параметрам, что и наблюдалось в экспериментах.

Таблица 2. Чувствительность конечных концентраций P_{III} и P_I к концентрации вводимой щелочи

[NaOH], г/см^3	$E(t_0)$, %	P_I		P_{III}	
		$E(t)$, %	λ	$E(t)$, %	λ
0.63	–5	39.5	2.1	4.4	–0.1
0.69	+5	39.5	1.8	2.6	–0.6

ИЗБЫТОЧНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ

Посмотрим, как ведет себя производная термодинамической функции Ляпунова на протяжении всего синтеза при 5%-ном отклонении входных параметров от стандартных значений. Для этого сначала запишем для кинетической схемы (1)–(6) в явном виде производную термодинамической функции Ляпунова по аналогии с работой [6]. Производная термодинамической функции Ляпунова (функцией Ляпунова является вторая вариация энтропии системы [7]) состоит из двух слагаемых: первое – связано с подводом вещества в систему, второе – избыточное производство энтропии (сумма произведений вариаций скоростей реакций на вариации движущих сил; движущая сила химической реакции – химическое сродство).

Формула для производной термодинамической функции Ляпунова имеет вид

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dt}\delta^2 S = \left(\frac{\delta c_2}{c_2}\right)^2 (aW_1 + 2W_5) +$$

$$+\left(\frac{\delta c_{3св}}{c_{3св}}\right)^2 (4W_2 + 3W_3) + \left(\frac{\delta c_4}{c_4}\right)^2 W_5 +$$

$$+\left(\frac{\delta c_8}{c_8}\right)^2 (W_2 + W_3 + 2W_4) + \left(\frac{\delta c_9}{c_9}\right)^2 W_6 +$$

$$+\frac{\delta c_1}{c_1}\frac{\delta c_2}{c_2}(aW_1 + W_4) + \frac{\delta c_1}{c_1}\frac{\delta S}{S}(W_1 + 2W_4) +$$

$$+\frac{\delta c_1}{c_1}\frac{\delta c_8}{c_8}W_4+\frac{\delta c_2}{c_2}\frac{\delta S}{S}W_1+\frac{\delta c_2}{c_2}\frac{\delta c_{3св}}{c_{3св}}(3W_2+2W_3)+$$

$$+\frac{\delta c_2}{c_2}\frac{\delta c_4}{c_4}3W_5+\frac{\delta c_{3св}}{c_{3св}}\frac{\delta c_4}{c_4}(-4W_2-3W_3)+$$

$$+\frac{\delta c_4}{c_4}\frac{\delta c_5}{c_5}(-W_5)+\frac{\delta c_2}{c_2}\frac{\delta c_5}{c_5}(-2W_5)+$$

$$+\frac{\delta c_{3св}}{c_{3св}}\frac{\delta c_8}{c_8}(5W_2+4W_3)+$$

$$+\frac{\delta c_2}{c_2}\frac{\delta c_8}{c_8}(-aW_1+3W_2+2W_3+2W_4)+$$

$$+\frac{\delta c_8}{c_8}\frac{\delta S}{S}(-W_1+4W_4)+\frac{\delta c_4}{c_4}\frac{\delta c_8}{c_8}(-4W_2-3W_3)+$$

$$+\frac{\delta c_9}{c_9}\frac{\delta S}{S}(-2W_4)+\frac{\delta c_9}{c_9}\frac{\delta c_8}{c_8}(-W_4)+$$

$$+\frac{\delta c_2}{c_2}\frac{\delta c_9}{c_9}(-W_4+10W_6)+\frac{\delta c_{3св}}{c_{3св}}\frac{\delta c_9}{c_9}6W_6+$$

$$+\frac{\delta c_5}{c_5}\frac{\delta c_9}{c_9}(-W_6)-\frac{v_q}{V}\left(\frac{\delta c_2^0}{c_2^0}\right)^2 c_2^0,$$

где R – универсальная газовая постоянная, δc – вариация концентрации.

На рис. 2 представлено изменение производной термодинамической функции Ляпунова на протяжении всего синтеза фосфита натрия. Сначала с помощью математической модели (8)–(17) просчитывали стандартный режим (тот режим, который описан выше), запоминали значения всех концентраций. Затем брали 5%-ное отклонение от стандартных значений входного параметра и просчитывали новый режим. Вариацию значений концентрации рассматривали как разность между значением концентрации в стандартном режиме и значением концентрации в новом режиме. Из рис. 2 видно, что производная термодинамической функции Ляпунова знакопеременна. Из анализа производной термодинамической функции Ляпунова следует, что неустойчивость возможно зарождается на первых 20 минутах синтеза (время прилива щелочи – 60 мин, время синтеза – 100 мин), когда в основном идут реакции (1)–(4), (6).

Таким образом, анализ производной термодинамической функции Ляпунова также свидетельствует в пользу гипотезы о чувствительности синтеза к начальным данным.

Таким образом, получена математическая модель, адекватно описывающая процесс синтеза фосфита натрия из фосфорного шлама и гидроксида натрия. Метод показателей Ляпунова и термодинамический подход, проведенный на основе анализа избыточного производства энтропии процесса синтеза фосфита натрия, показали, что ко-

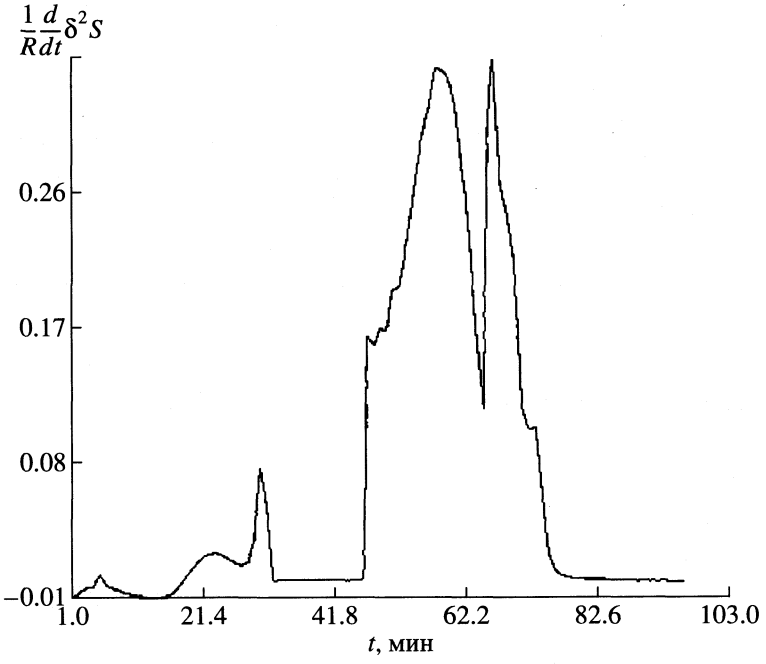


Рис. 2. Изменение величины $\frac{1}{R}\frac{d}{dt}\delta^2 S$ (нормированной) во времени.

нечная концентрация гипофосфита натрия (побочного продукта в синтезе) чувствительна к незначительным изменениям количества вводимого гидроксида натрия, конечная же концентрация фосфита натрия устойчива к изменениям этого параметра. Поэтому в производственных условиях вполне возможно получить устойчивый выход по основному продукту – фосфиту натрия, но невозможно получить химически чистый фосфит натрия при таком способе его получения.

Авторы выражают благодарность за обсуждение В. Дови (Генуэзский университет, Италия).

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант 971-30770).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кольцова Э.М., Ларин Г.Г., Стругацкая А.Ю.* // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 7. С. 1065.
2. *Трофимов Б.А., Рахматулина Т.Н., Гусарова Н.К., Малышева С.Ф.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 12. С. 2619.
3. *Ромахин А.С., Будникова Ю.Г., Заринов И.М. и др.* // изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 6. С. 1323.
4. *Епифанова В.С., Прусов Ю.В., Флеров В.Н.* // Электрохимия. 1977. Т. 13. №12. С. 1866.
5. *Романова Н.В., Демиденко Н.В.* // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 12. С. 2150.
6. *Кольцова Э.М.* // Теорет. основы хим. технологии. 1994. Т. 28. № 5. С. 471.
7. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуации. М.: Мир, 1979.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1378–1381

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.621/623.832

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Ba–Cu–O ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ КИСЛОРОДА

© 2000 г. В. А. Лысенко

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

Поступила в редакцию 19.05.99 г.

С помощью метода термодинамического моделирования рассчитаны фазовые равновесия в системе Ba–Cu–O при низких парциальных давлениях кислорода. Определены температуры нонвариантных равновесий этой системы при $p(O_2)$ от 0.1 до 2.1×10^4 Па. Рассчитаны фазовые диаграммы системы BaO–CuO при давлениях кислорода 2.1×10^4, 10^3 и 1 Па.

Система Ba–Cu–O является составной частью систем Y–Ba–Cu–O, Tl–Ca–Ba–Cu–O, Hg–Ca–Ba–Cu–O, в которых имеются фазы с высокотемпературной сверхпроводимостью. Для нахождения оптимальных условий синтеза пленок сверхпроводящих фаз, а также определения их областей устойчивости требуется (в числе прочих условий) и знание фазовых равновесий в системе Ba–Cu–O при низких парциальных давлениях кислорода. Такая информация может быть получена либо экспериментальным путем, либо с помощью метода термодинамического моделирования [1, 2], сущность которого заключается в поиске таких аналитических выражений для энергий Гиббса фаз системы, которые адекватно описывали бы всю имеющуюся экспериментальную информацию как о термодинамических свойствах фаз, так и фазовых равновесиях в системе. Последний подход не только не требует больших затрат времени и ресурсов, но и позволяет проводить расчет для любого значения $p(O_2)$.

Для расчета фазовых равновесий использовали определенные ранее в [3–7] термодинамические функции жидкости, бинарных соединений Cu_2O, CuO, BaO_{1+z}, BaO_{2-z}, BaCu, $BaCu_{13}$, а также тройных соединений $BaCuO_2$ (1 : 1), $BaCu_2O_2$ (1 : 2), $Ba_2CuO_{3.3}$ (2 : 1(A)), $Ba_2CuO_{3.1}$ (2 : 1(B)), $Ba_2Cu_3O_{5+w}$ (2 : 3) (символы в скобках, показывающие отношение Ba : Cu в соединениях, будут в дальнейшем использоваться для обозначения этих соединений). Процедура нахождения равновесных значений температуры и составов конденсированных фаз при заданном парциальном давлении кислорода в газовой фазе заключалась в решении методом Ньютона системы нелинейных уравнений, следующей из условия равновесия фаз:

$$G^{\alpha} - \sum_{k=1}^{3} \nu_k^{\alpha} \mu_k^{eq} = 0, \quad (1)$$

$$G_i^{\beta}(x^{\beta}) - \sum_{k=1}^{3} \nu_{ik}^{\beta} \mu_k^{eq} = 0, \quad (2)$$

$$0.5G^{\circ}(O_2, (г)) + 0.5RT\ln p(O_2) - \mu_3^{eq} = 0, \quad (3)$$

где индексами α и β обозначены участвующие в равновесии точечные фазы и растворы соответственно; индекс k обозначает компоненты системы Ba–Cu–O (атомам бария, меди и кислорода поставлены в соответствие значения k от 1 до 3), индекс i обозначает компоненты фазы β, которые в общем случае могут отличаться от компонентов системы; x^{β} – мольные доли компонентов фазы β, G^{α} – энергия Гиббса фазы α, G_i^{β} – химический потенциал i-го компонента фазы β, μ_k^{eq} – вспомогательная переменная, соответствующая значению химического потенциала компонента k в равновесии; ν_k^{α}, ν_{ik}^{β} – число молей компонента k в фазе α и в i-м компоненте фазы β соответственно; $p(O_2)$ – парциальное давление кислорода.

При расчете фазовой диаграммы сечения BaO–CuO при заданном давлении кислорода к системе уравнений (1)–(3) добавляли уравнения материального баланса:

$$\sum_j m_j \nu_k^j = n_k^0 = (1-q)x_{1k} + qx_{2k}, \quad k = 1, 2, 3, \quad (4)$$

где m_j – количество j-й фазы равновесия, ν_k^j – число молей компонента k в 1 моле этой фазы, n_k^0 –

общее количество k-го компонента системы, x_{1k}, x_{2k} – мольные доли компонентов системы в составляющих бинарного сечения, q ($0 \le q \le 1$) – доля второй составляющей этого сечения.

При выборе бинарного сечения учитывали то обстоятельство, что при заданном парциальном давлении кислорода система BaO–CuO является открытой по кислороду. Это означает возможность выделения или поглощения кислорода исходной смесью оксидов BaO, CuO, при сохранении неизменными в ней количеств бария и меди. В подобных случаях для расчета по уравнениям (1)–(4) необходимо использовать составы системы, характеризуемые высоким значением мольной доли кислорода [8]. Нами для этой цели использовалось сечение $Ba_{0.3}O_{0.7}$–$Cu_{0.3}O_{0.7}$, значения x_{1k}, x_{2k} в котором равны 0.3, 0.0, 0.7 и 0.0, 0.3, 0.7 соответственно. Выбор данного сечения объясняется тем, что мольная доля кислорода для составов этого сечения превышает мольную долю кислорода в BaO_2 – наиболее богатом кислородом соединении в системах Ba–O и Cu–O. Использование вместо сечения $Ba_{0.3}O_{0.7}$–$Cu_{0.3}O_{0.7}$ другого бинарного сечения, составы которого имеют мольную долю кислорода, превышающую 0.667, ни к какому изменению результатов не приводило.

Расчет фазовых равновесий при заданном $p(O_2)$ проводили путем минимизации энергии Гиббса системы. Процедура заключалась в расчете по уравнениям (1)–(4) значений T, x^{β}, m_j, q, μ_k^{eq} для рассматриваемого набора фаз, после чего проверяли расположение поверхности

$$\sum_{k=1}^{3} x_k \mu_k^{eq} \left(x_k \ge 0, \sum_{k=1}^{3} x_k = 1 \right),$$

образованной рассчитанными μ_k^{eq}, относительно энергий Гиббса всех фаз системы. Энергии Гиббса при этом нормировались на 1 моль компонентов. Если ни одна из фаз системы не имела энергию Гиббса, расположенную ниже данной поверхности, то рассчитанное равновесие считали стабильным, в противном случае – метастабильным.

Рассчитанные температуры нонвариантных равновесий в системе Ba–Cu–O при давлениях кислорода от 2.1×10^4 до 0.1 Па приведены в таблице. Согласно полученным результатам, в рассматриваемом интервале парциальных давлений кислорода температуры для большинства нонвариантных равновесий понижаются с понижением давления кислорода. Исключение составляют плавление BaO, Cu_2O и $BaCu_2O_2$. Все тройные соединения при низких температурах метастабильны и в конечном счете превращаются в смесь оксида меди и пероксида бария.

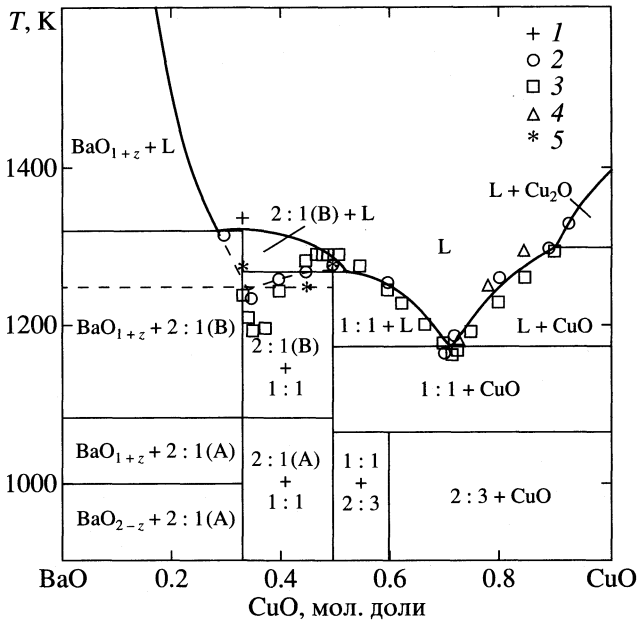


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы BaO–CuO при давлении кислорода 21 кПа. Сплошные линии – расчет, точки *1–5* – экспериментальные данные [9–13]. Пунктир – линии ликвидуса и солидуса, рассчитанные в предположении о том, что при неравновесной кристаллизации фаза 2 : 1(B) не успевает образоваться.

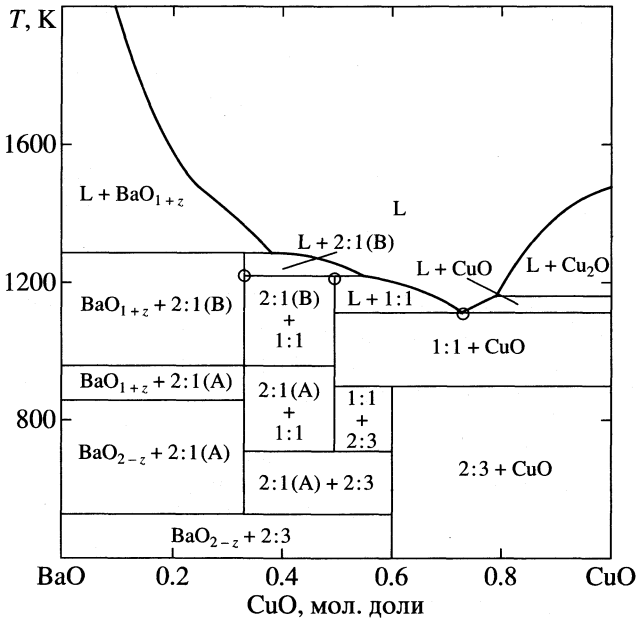


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы BaO–CuO при давлении кислорода 1 кПа. Линии – расчет, точки – экспериментальные данные [9, 14].

Рассчитанная фазовая диаграмма системы BaO–CuO при давлении кислорода 21 кПа представлена на рис. 1. Согласно расчету, соединение 1 : 1 плавится при 1268 K по реакции 1 : 1 = L + + 2 : 1(B) + O_2(г), что хорошо согласуется с данны-

Температура (K) нонвариантных равновесий в системе Ba–Cu–O при различных давлениях кислорода (Па)

Равновесие	2.1×10^4	10^4	10^3	100	10	1	0.1
BaO = L	2214	2237	2273	2284	2288	2289	2289
Cu_2O = L	1395	1420	1476	1501	1484	1389	
$L_1 + Cu_2O = L_2$					1484	1388	
Cu = L							1347
L_1 + Cu = L_2							1342
2 : 1(B) =L	1321	1315					
L = BaO_{1+z} + 2 : 1(B)	1319	1314					
2 : 1(B) = L + BaO_{1+z}			1289	1257	1222	1187	
CuO = Cu_2O	1299	1262	1159	1071	996	931	874
Cu_2O = Cu							1296
1 : 1 = L + 2 : 1 (B)	1268	1257	1220	1182			
L = 1 : 1 + CuO	1174	1159	1113				
1 : 2 = L				1165	1197	1226	1249
L = 1 : 1 + 1 : 2				1159			
L = 2 : 1(B) + 1 : 2					1156	1157	
L = 1 : 2 + Cu_2O				1118	1151	1180	1201
L = BaO_{1+z} + 1 : 2							1152
2 : 1(B) = BaO_{1+z} + 1 : 2							1151
1 : 1 = 2 : 1(B) + 1 : 2					1133	1056	988
1 : 2 = 1 : 1 +CuO				1030	957	894	838
2 : 1(A) = 2 : 1(B)	1083	1049	958	881	815	758	709
2 : 3 = 1 : 1 + CuO	1065	1018	895	800	724	661	608
BaO_{2-z} = BaO_{1+z}	1000	960	857	775	708	653	605
1 : 1 = 2 : 1(A) +2 : 3	813	784	707	644	592	548	509
2 : 1(A) = BaO_{2-z} + 2 : 3	626	599	530	475	431	394	364
2 : 3 = BaO_{2-z} + CuO	268	259	235	216	199	185	173

ми [9]. Эвтектика L = 1 : 1 + CuO существует при 1174 K и составе жидкости 71.3 мол. % CuO. Эвтектика L = 1 : 1 + BaO [10] по нашим данным является метастабильной, эвтектика L = 1 : 1 + + 2 : 1(B) [11] отсутствует. Об отсутствии эвтектики L = 1 : 1 + 2 : 1(B) сообщалось ранее в работе [9]. Соединение 2 : 1(B) термодинамически устойчиво в интервале 1083–1321 K. При 1321 K происходит плавление 2 : 1(B) по реакции 2 : 1(B) = L + + O_2(г). Области устойчивости соединений 2 : 1(A) и 2 : 3 составляют 626–1083 и 268–1065 K соответственно.

При уменьшении парциального давления кислорода от 21 до 1 кПа происходит понижение температуры плавления соединения 1 : 1 на 48 K, а температуры эвтектики L = 1 : 1 + CuO – на 61 K (см. рис. 2). Температура плавления соединения 2 : 1(B) снижается на 32 K, при этом механизм плавления становится иным (2 : 1(B) = L + BaO_{1+z} + + O_2(г)). При $p(O_2)$ = 1 кПа ширина температурного интервала, в котором термодинамически стабильны соединения 2 : 1(A) и 2 : 3, меньше по сравнению с полученной при $p(O_2)$ = 21 кПа. При этом границы температурного интервала смещаются в сторону более низких температур. Рассчитанные значения температуры эвтектики L = 1 : 1 + CuO и температуры плавления фазы 1 : 1 хорошо согласуются с данными [9, 14]. В то же время рассчитанное значение температуры плавления фазы 2 : 1(B) значительно расходится с приведенным в [9]. При этом следует отметить, что, согласно [9], температура инконгруэнтного плавления 2 : 1(B) лишь на 11 K превышает температуру инконгруэнтного плавления 1 : 1. Это предполагает практически горизонтальный ход кривой ликвидуса в интервале между соединениями 1 : 1 и 2 : 1(B), что представляется маловероятным.

Рассчитанная диаграмма состояний системы BaO–CuO при парциальном давлении кислорода 1 Па представлена на рис. 3. Фаза 1 : 1 в этих условиях устойчива лишь в субсолидусной области в интервале от 548 до 1056 K. При более высоких

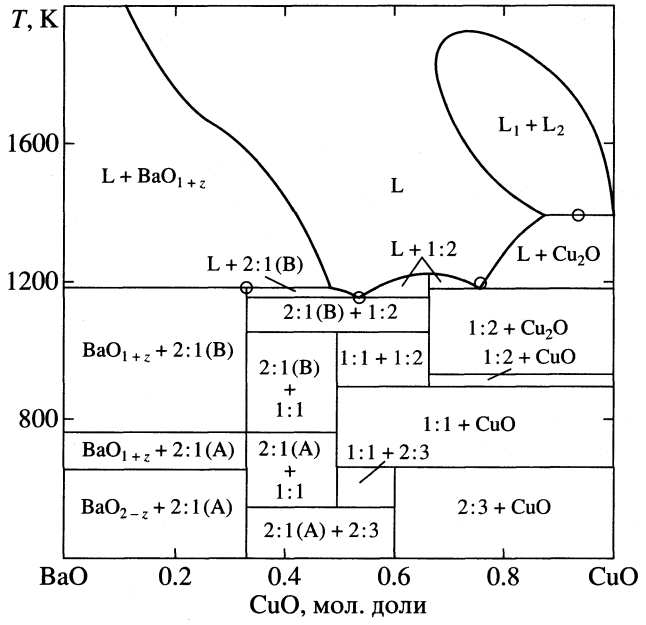


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы BaO–CuO при давлении кислорода 1 Па. Линии – расчет, точки – экспериментальные данные [9].

температурах происходит разложение 1 : 1 по реакции 1 : 1 = 2 : 1(B) + 1 : 2. Входящие в эту реакцию соединения 2 : 1(B), 1 : 2 термодинамически стабильны при температурах, превышающих 758 и 894 K соответственно. Соединение 2 : 1(B) плавится инконгруэнтно при 1187 K, а соединение 1 : 2 плавится конгруэнтно при 1226 K. Эвтектика L = = 1 : 2 + Cu_2O существует при 1180 K и составе жидкости 76.1 мол. % CuO. Эвтектика L = 2 : 1(B) + + 1 : 2 характеризуется температурой 1157 K и составом жидкости 54.1 мол. % CuO. При температурах выше 1388 K вблизи CuO имеется область расслоения, что обусловлено расслоением жидкости в системе Cu–O. Рассчитанные температуры нонвариантных равновесий хорошо согласуются с экспериментальными данными [9]. Так, для равновесий 2 : 1(B) = L + BaO_{1+z}, L = 2 : 1(B) + + 1 : 2, L_1 + Cu_2O = L_2 расхождение не превышает 4 K, а для равновесия L = 1 : 2 + Cu_2O – 20 K.

Температурный интервал, в котором термодинамически стабильны соединения 2 : 1(A) и 2 : 3, уменьшается по сравнению с полученным при $p(O_2)$ = 1 кПа и составляет 394–758 и 185–661 K соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32629) и Российской научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред. Сверхпроводимость" (код проекта № 96136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Calculation of Phase Diagrams (CALPHAD): A Comprehensive Guide / Ed. by N. Saunders, A.P. Miodownik. N.Y.: Elsevier, 1998. 480 p.
2. *Hillert M.* Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: A Thermodynamic Basis. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998. 596 p.
3. *Лысенко В.А.* // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 9. С. 1108.
4. *Лысенко В.А.* // Там же. 1998. Т. 34. № 9. С. 1090.
5. *Лысенко В.А.* // Там же. 1998. Т. 34. № 10. С. 1189.
6. *Voronin G.F., Degterov S.A.* // J. Solid State Chem. 1994. V. 110. № 1. P. 50.
7. *Рудный Е.Б.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 986.
8. *Воронин Г.Ф.* // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1984. С. 112.
9. *Lindemer T.B., Specht E.D.* // Physica C. 1995. V. 255. № 1–2. P. 81.
10. *Жохов А.А., Соколовская Ж.Д., Баранова Г.Г. и др.* // Сверхпроводимость: Физика, химия, техн. 1990. Т. 3. № 12. С. 2799.
11. *Zhang W., Osamura K., Ochiai S.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 7. P. 1958.
12. *Chen C., Boothroyd A.T., Hu Y. et al.* // Physica C. 1993. V. 214. № 3–4. P. 231.
13. *Nevriva M., Kraus H., Sedmidubsky D.* // Thermochim. Acta. 1996. V. 282–283. P. 205.
14. *Lindemer T.B., Washburn F.A., MacDougall C.S.* // Physica C. 1992. V. 196. № 3–4. P. 390.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1382–1386

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 620.181

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ В ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКИХ СИСТЕМАХ

© 2000 г. В. Г. Байдаков, Г. Г. Черных, С. П. Проценко

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург

Поступила в редакцию 29.06.99 г.

В двухфазных моделях 1024 и 4096 леннард-джонсовских частиц методом молекулярной динамики рассчитаны термодинамические параметры сосуществующих фаз, поверхностное натяжение, определены эффективная толщина переходного слоя и среднеквадратичная амплитуда капиллярных волн. Расчеты проведены при радиусах обрезания потенциала межчастичного взаимодействия r_{c_1} = $= 2.6\sigma$ и $r_{c_2} = 6.78\sigma$. Показано, что для адекватного отображения свойств радиус обрезания потенциала в двухфазных моделях следует выбирать гораздо бóльшим, чем в однофазных.

В последние годы выполнено большое количество работ по расчету методами молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК) поверхностного натяжения в системе жидкость–пар [1–5]. Обращает на себя внимание значительный разброс данных разных авторов и их существенное отличие от результатов эксперимента. Столь большие расхождения нехарактерны для однофазных систем [6, 7]. С целью выяснения причин рассогласования исследовалось влияние на результаты моделирования граничных условий [1], площади межфазной границы в базовой ячейке [2], радиуса обрезания r_c потенциала межчастичного взаимодействия [3]. По данным [3], увеличение r_c в леннард-джонсовской системе от 2.6σ до 7.33σ приводит к возрастанию поверхностного натяжения в ~2.8 раза.

Настоящая работа посвящена изучению влияния величины радиуса обрезания потенциала межчастичного взаимодействия на параметры двухфазного равновесия жидкость–пар и свойства межфазной границы в системе леннард-джонсовских частиц. Расчеты выполнены в широком диапазоне температур.

Исследовались две двухфазные системы с числом частиц $N = 1024$ (модель А) и 4096 (модель В). Межчастичные взаимодействия описывались усеченным потенциалом Леннард-Джонса

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^{6}] & r_{ij} \le r_c, \\ 0 & r_{ij} > r_c, \end{cases} \qquad (1)$$

где r_{ij} – расстояние между центрами сферических частиц i и j, ε и σ – энергетический и размерный параметры потенциала, которые принимались равными 1.65324×10^{-21} Дж и 0.3405 нм (аргон). Радиус обрезания потенциала в модели А равен $r_{c_1} = 2.6\sigma$, большая часть расчетов в модели В выполнена при $r_{c_2} = 6.78\sigma$. Далее все величины приводятся в безразмерных единицах. В качестве параметров приведения использованы параметры потенциала ε, σ и масса атома аргона.

Базовые ячейки представляли собой параллелепипеды объемом $L_x^* \times L_y^* \times L_z^* = 6.78 \times 6.78 \times 58$ (модель А), $L_x^* \times L_y^* \times L_z^* = 13.56 \times 13.56 \times 58$ (модель В). Расчеты проводились методом молекулярной динамики в интервале приведенных температур 0.7227–1.037 для модели А и 0.718–1.227 для модели В. Нижняя граничная температура близка к температуре тройной точки, верхняя – максимальная, при которой удалось получить равновесно сосуществующие жидкость и пар.

Двухфазная система в базовой ячейке представляла собой жидкую пленку с двумя плоскими границами жидкость–пар, параллельными плоскости $x0y$. Начальные значения плотностей жидкой ρ_l^* и паровой ρ_g^* фаз выбирались по данным о фазовой диаграмме леннард-джонсовского флюида [8]. Использовались периодические граничные условия. Уравнения движения частиц интегрировались с шагом по времени $\Delta t = 10^{-14}$ с. Процесс уравновешивания составлял не менее 10^6 шагов для модели А и 2×10^5 – для модели В. Статистические данные накапливались по 2.5×10^5–2×10^6 шагам после процесса уравновешивания.

Распределения плотности $\rho(z)$ и давления $p_N(z)$ получены разбиением ячейки на 230 слоев толщиной 0.025σ, параллельных плоскости $x0y$, и расчетом искомых функций для каждого слоя с их последующим усреднением по времени. Данные о фазовом равновесии для двух исследуемых моделей приведены в таблице. На рис. 1 в координатах

Параметры двухфазного равновесия, эффективная толщина переходного слоя и поверхностное натяжение в леннард-джонсовской системе

$T^* \pm 0.001$	$p^* \times 10$	p_l^*	$p_g^* \pm 0.0001$	D^*	γ^*
		Модель А			
0.723	0.058 ± 0.010	0.7807 ± 0.0077	0.0085	1.25 ± 0.03	0.512 + 0.014
0.830	0.165 ± 0.014	0.7219 ± 0.0067	0.0225	1.88 ± 0.03	0.355 ± 0.012
0.927	0.345 ± 0.009	0.6590 ± 0.0054	0.0486	2.36 ± 0.03	0.228 ± 0.009
0.996	0.539 ± 0.006	0.5898 ± 0.0037	0.0821	2.87 ± 0.03	0.130 ± 0.011
1.039	0.703 ± 0.005	0.5522 ± 0.0029	0.1117	3.12 ± 0.02	0.077 ± 0.010
		Модель В			
0.718	0.014 ± 0.006	0.8308 ± 0.0085	0.0029	1.13 ± 0.04	0.935 ± 0.010
0.717*	0.065 ± 0.012	0.7859 ± 0.0069	0.0078	1.24 ± 0.03	0.588 ± 0.014
0.831	0.038 ± 0.004	0.7821 ± 0.0094	0.0082	1.68 ± 0.04	0.679 ± 0.008
0.921	0.152 ± 0.003	0.7388 ± 0.0086	0.0178	2.15 ± 0.04	0.511 ± 0.010
0.996	0.285 ± 0.020	0.6983 ± 0.0070	0.0312	2.51 ± 0.03	0.375 ± 0.009
1.004*	0.611 ± 0.007	0.5891 ± 0.0041	0.0847	2.91 ± 0.03	0.115 ± 0.011
1.091	0.515 ± 0.012	0.6403 ± 0.0045	0.0564	3.13 ± 0.03	0.210 ± 0.012
1.171	0.781 ± 0.009	0.5856 ± 0.0040	0.0899	3.60 ± 0.03	0.098 ± 0.010
1.227	0.824 ± 0.010	0.5127 ± 0.0028	0.1297	4.14 ± 0.02	0.040 ± 0.009

* Радиус обрезания потенциала $r_c^* = r_{c_1}^*$.

T^*–ρ* представлена фазовая диаграмма леннард-джонсовского флюида.

Параметры двухфазного состояния в существенной мере определяются величиной радиуса обрезания потенциала межчастичного взаимодействия и при фиксированном r_c^* слабо зависят от числа частиц в системе (рис. 2). Рост r_c^* сопровождается увеличением плотности жидкой фазы и снижением плотности паровой фазы. Механизм такого процесса проясняется при анализе сил, действующих на частицы в объемных фазах модели и переходных слоях. Вследствие однородности и изотропности объемных фаз переход от системы с радиусом обрезания потенциала $r_{c_1}^*$ к системе с $r_c^* = r_{c_2}^*$ подключает к взаимодействию частицы, расположенные в среднем центрально симметрично относительно пробной, поэтому результирующая сила остается практически неизменной. В жидкости малое изменение равнодействующей силы гарантирует высокая плотность конденсированной фазы, в газе это связано в большей мере с малым количеством частиц в сфере взаимодействия и большими межчастичными расстояниями. В пределах переходного слоя, где плотность среды меняется почти на два порядка, переход от учета взаимодействия в сфере с радиусом $r_{c_1}^*$ к учету взаимодействий на расстояниях $r_{c_2}^*$ дает нескомпенсированный вклад в z-компоненту силы взаимодействия f_z пробной частицы с окружением. Компоненты силы f_x и f_y при этом меняются незначительно. Появляющийся в модели с $r_c^* = r_{c_2}^*$ по сравнению с моделью $r_c^* = r_{c_1}^*$ дополнительный вклад Δf_z в z-компоненту

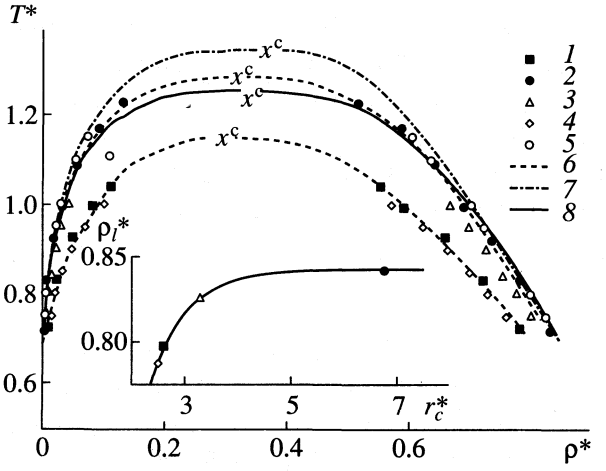


Рис. 1. Кривые сосуществования жидкость–газ, $T^* = Tk_B/\varepsilon$, $\rho^* = \rho\sigma^3$; *1* – наши данные, МД, $N = 1024$, $r_c^* = 2.6$; *2* – наши данные, МД, $N = 4096$, $r_c^* = 6.78$; *3* – МД, $N = 12\,000$, $r_c^* = 3.3$ [7]; *4* – МД, $N = 12\,432$, $r_c^* = 2.5$ [4]; *5* – МК [9]; *6* – расчет по уравнению (2); *7* – уравнение состояния Николаса и др. [8]; *8* – экспериментальные данные по аргону [10]. На врезке – зависимость плотности жидкости от радиуса обрезания потенциала межчастичного взаимодействия.

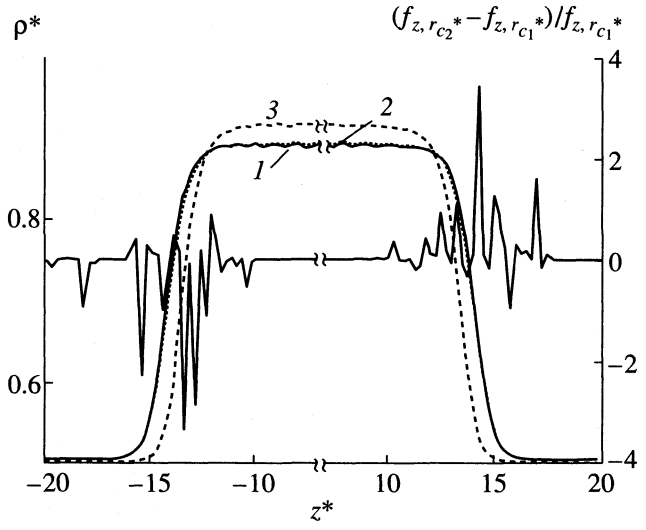


Рис. 2. Распределение плотности в ячейке и относительное изменение z-компоненты силы взаимодействия частиц слоя (мгновенные значения) при переходе от модели с $r_c^* = r_{c_1}^*$ к модели с $r_c^* = r_{c_2}^*$; $T^* = 0.72$; ($z^* = z/\sigma$); $N = 1024$ (*1*) и 4096 (*2*, *3*); $r_c^* = 2.6$ (*1*, *2*) и 6.78 (*3*).

силы всегда направлен в сторону жидкой фазы. Сила Δf_z вызывает отток частиц из паровой фазы в переходный слой и приводит к уплотнению жидкой фазы. Величина f_z в межфазном слое при переходе от системы с $r_c^* = r_{c_1}^*$ к системе с $r_c^* = r_{c_2}^*$ изменяется в 3 раза (рис. 2).

Необходимая для получения корректных результатов в двухфазных моделях величина радиуса обрезания потенциала r_c^* зависит от температуры. Если вблизи тройной точки в леннард-джонсовской системе достаточно принять $r_c^* = 3.7$, то при $T^* = 1.0$ для достижения той же точности по плотности необходимо брать $r_c^* = 5.2$. Вставка на рис. 1 иллюстрирует зависимость ρ_l^* от r_c^*.

Результаты МД-расчетов ортобарических плотностей в модели В с $r_c^* = r_{c_2}^*$ находятся в хорошем согласии с данными компьютерного моделирования методом МК равновесно сосуществующих фаз в большом каноническом ансамбле [9]. По результатам МК- и МД-расчетов p–ρ–T-свойств однородного леннард-джонсовского флюида Николасом и др. [8] построено единое уравнение состояния жидкой и газовой фаз. Радиус обрезания потенциала межчастичного взаимодействия в компьютерных экспериментах, по которым строилось уравнение состояния, не превышал $r_c^* = 2.6$. Рассчитанные с использованием правила Максвелла из уравнения состояния Николаса плотности жидкой и паровой фаз представлены на рис. 1. При температурах ниже $T^* = 1.1$ результаты модели В с $r_c^* = r_{c_2}^*$ находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными по аргону [10].

Во всем исследованном температурном интервале плотности равновесно сосуществующих фаз могут быть описаны уравнением вида

$$\rho_l^* - \rho_g^* \sim (T_c^* - T)^{\beta}. \qquad (2)$$

Величина температуры в критической точке T_c^* и показателя β зависят от радиуса обрезания потенциала. Если при $r_c^* = r_{c_1}^*$ (модель А) значение $T_c^* = 1.08$, $\beta = 0.26$, то при $r_c^* = r_{c_2}^*$ (модель В) величина $T_c^* = 1.29$, $\beta = 0.33$. В последнем случае значение критической температуры выше, чем в аргоне ($T_c^* \approx 1.26$) [10], но меньше, чем следует из уравнения состояния Николаса ($T_c^* = 1.35$) [8].

Аналитическая форма уравнения работы [8] типична для уравнений состояния теории среднего поля. Рассчитанный по уравнению Николаса показатель β в уравнении (2) равен 0.49, в то время как значения β, полученные в компьютерном эксперименте, близки к значениям критического индекса флуктуационной теории критических явлений [11]. Интерполированные по данным компьютерных экспериментов с однофазными моделями значения критической температуры выше, чем в аргоне и двухфазных моделях. Это согласуется с известной точкой зрения, согласно которой, учет флуктуационных явлений в молекулярной системе понижает критическую температуру [12]. Двухфазная модель позволяет более полно учесть флуктуационные неоднородности вблизи критического состояния, чем однофазная.

В таблице приведены данные об эффективной толщине поверхностного слоя D^*, которая определена как расстояние, на котором плотность в межфазной зоне изменяется от $\rho_g^* + 0.1(\rho_l^* - \rho_g^*)$ до $\rho_g^* + 0.9(\rho_l^* - \rho_g^*)$ (толщина "10–90"). Учет дополнительных взаимодействий с частицами на расстоянии $r^* > r_{c_1}^*$ в модели В приводит к "поджатию" переходного слоя. Полученные при компьютерном моделировании значения эффективной толщины межфазной границы в пределах суммарной погрешности расчетов согласуются с результатами ее определения по экспериментальным данным о коэффициенте эллиптичности аргона в первом приближении капиллярно-волновой теории [13]. Согласие имеет место не только в абсолютных значениях D^*, но и в температурной зависимости эффективной толщины межфазной границы.

Согласно Кирквуду–Баффу [2], нормальная $p_N(z)$ и тангенциальная $p_T(z)$ компоненты тензора давления определяются выражениями

$$p_N(z_n) = \rho(z_n)k_B T - \frac{1}{V_s}\left\langle \sum_{i,j} \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle, \quad (3)$$

$$p_T(z_n) = \rho(z_n)k_B T - \frac{1}{V_s}\left\langle \sum_{i,j} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{2r_{ij}} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle, \quad (4)$$

здесь V_s – объем слоя, угловые скобки означают усреднение по ансамблю всех пар частиц, из которых хотя бы одна (i или j) находилась в слое с номером z_n (n = 1, ..., 230).

Профили тангенциальных компонент сил $f_x(z)$ и $f_y(z)$, действующих на пробную частицу в переходном слое, практически не зависят от взаимодействий на расстояниях $r^* > r_{c_1}^*$. В то же время заметное увеличение в модели с $r_c^* = r_{c_2}^*$ по сравнению с $r_c^* = r_{c_1}^*$ напряжений в направлениях, перпендикулярных межфазной границе, вызывает рост разности компонент тензора давлений (см. рис. 3), а следовательно, и поверхностного натяжения

$$\gamma = \frac{1}{2}\int_{-L_z/2}^{L_z/2} [p_N(z) - p_T(z)]dz. \quad (5)$$

Множитель 1/2 в (5) появляется из-за наличия в системе двух межфазных границ.

На рис. 4 результаты расчета зависимости $\gamma^*(T^*)$ сопоставляются с данными других авторов. Переход от системы с радиусом обрезания потенциала межчастичного взаимодействия $r_c^* = r_{c_1}^*$ к системе, где $r_c^* = 3.3$ [5], приводит к более чем 50%-ному возрастанию поверхностного натяжения при низких температурах и к 100%-ному – при высоких. Для систем с $r_c^* = r_{c_2}^*$ результаты моделирования γ^* в пределах 1–2% согласуются с экспериментальными данными по аргону [14, 15].

Температурную зависимость γ^* хорошо аппроксимирует формула

$$\gamma^* \sim (T_c^* - T^*)^{\mu}. \quad (6)$$

В модели В с $r_c^* = r_{c_2}^*$ значение $T_c^* = 1.31$, $\mu = 1.28$. Величина критической температуры оказывается несколько завышенной относительно ее значения, определенного по данным о плотностях сосуществующих фаз. Величина показателя μ близка к значению критического индекса $\mu = 1.26$ флуктуационной теории критических явлений [11].

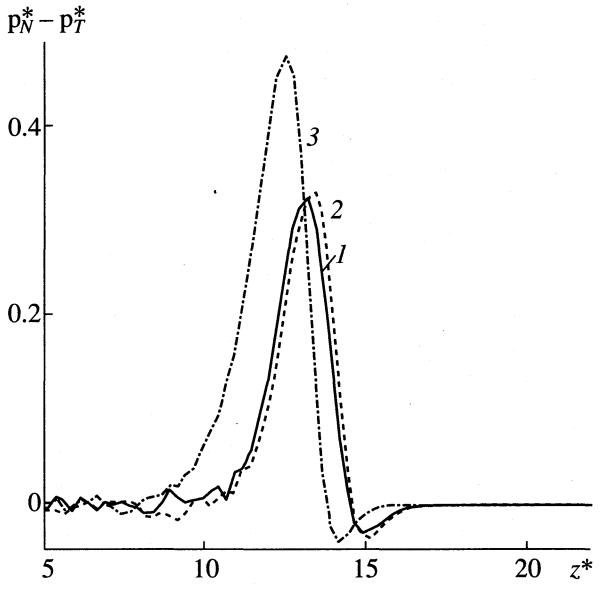


Рис. 3. Разность значений нормальной и тангенциальной компонент тензора давления Киркувда–Баффа $p_N^* - p_T^* = (p_N - p_T)\sigma^3/\varepsilon$ при $T^* = 0.72$; *1–3* – см. рис. 2.

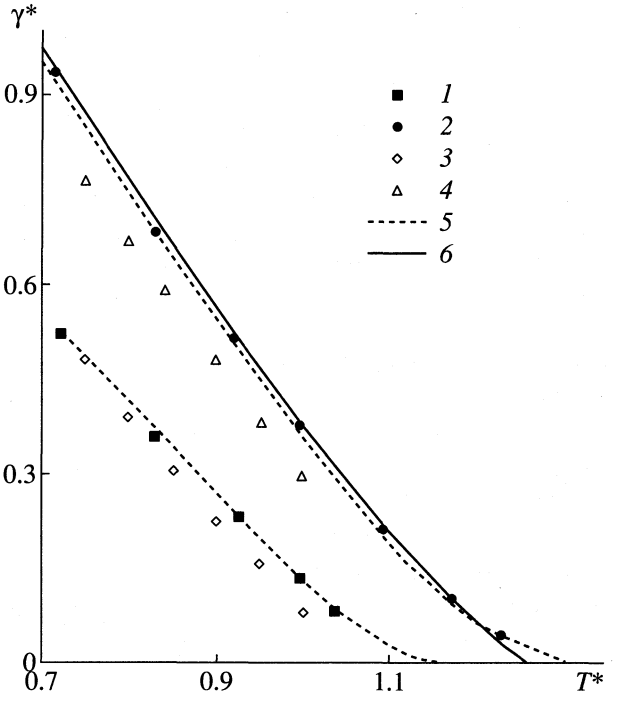


Рис. 4. Температурная зависимость поверхностного натяжения ($\gamma^* = \gamma\sigma^2/\varepsilon$); *1–4* – см. рис. 1; *5* – расчет по уравнению (6); *6* – экспериментальные данные по аргону [10].

Термические флуктуации в жидкости приводят к особой форме теплового движения частиц в переходном слое – капиллярным волнам. При отсутствии гравитации амплитуды поверхностных

возбуждений определяются главным образом коэффициентом поверхностного натяжения. Прямым подтверждением роста флуктуаций в модели с повышением температуры является рост среднеквадратичной амплитуды капиллярных волн на межфазной границе [14]:

$$\langle |d\xi^*|^2 \rangle = \frac{k_B T^*}{2\pi\gamma^*} \ln \frac{q^*_{max}}{q^*_{min}} = \frac{k_B T^*}{2\pi\gamma^*} \ln L^*, \qquad (7)$$

$q_{max} \cong 2\pi/\sigma$, $q_{min} \cong 2\pi/L$ – граничные значения для волнового вектора, L – размер ячейки в направлениях $0x$ и $0y$.

Более "ослабленное" взаимодействие частиц поверхностного слоя с окружением в модели с $r_c^* = r_{c_1}^*$ приводит к тому, что рост капиллярно-волновых флуктуаций с повышением температуры нарушает устойчивость двухфазного состояния при бóльших удалениях от критического состояния, чем в модели с $r_c^* = r_{c_2}^*$. Формула (7), как и используемые в компьютерном эксперименте модели, не учитывает наличия внешнего (гравитационного) поля, которое могло бы стабилизировать межфазную границу.

Таким образом, проведенное моделирование выявило существование зависимости термодинамических свойств леннард-джонсовского флюида в двухфазных моделях от радиуса обрезания потенциала межчастичного взаимодействия. Особенно чувствительно к выбору r_c^* поверхностное натяжение, величина которого может меняться в несколько раз при переходе от радиусов обрезания, характерных для однофазных моделей, к значениям r_c^*, при которых зависимость γ^* от r_c^* исчезает. Существенная зависимость термодинамических и структурных характеристик в двухфазной модели от величины r_c^* появляется вследствие неучтенных при малых значениях радиуса обрезания потенциала взаимодействия частиц переходного слоя с окружением за $r^* > r_c^*$ в направлении, перпендикулярном межфазной границе. При корректном выборе величины r_c^* результаты расчета свойств в двухфазных моделях хорошо согласуются с полученными для однофазных моделей и экспериментальными данными. Выявленные зависимости свойств двухфазных моделей от величины r_c^* должны наблюдаться не только в системах с плоской, но и с искривленной межфазной границей. В этой связи представляет интерес обратиться к расчетам свойств капли в пересыщенном паре, так как все проведенные до этого исследования [16–18] выполнялись при $r_c^* \leq 3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chapela G.A., Saville G., Thompson S.M., Rowlinson J.S.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1977. V. 78. № 8. P. 1133.
2. *Chen L.J.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 23. P. 10214.
3. *Nijmeier M.J., Bakker A.F., Bruin C., Sikkenk J.H.* // Ibid. 1988. V. 89. № 6. P. 3789.
4. *Haye M.J., Bruin C.* // Ibid. 1994. V. 100. № 1. P. 556.
5. *Anisimov S.I., Dunikov D.O., Zhakovskii V.V., Malyshenko S.P.* // Ibid. 1999. V. 110. № 17. P. 8722.
6. *MsDonald I.R., Singer K.* // Ibid. 1967. V. 47. P. 4766.
7. *Verlet L.* // Phys. Rev. 1967. V. 159. P. 98.
8. *Nicolas J.J., Gubbins K.E., Street W.B., Tildesley D.J.* // Mol. Phys. 1979. V. 37. № 5. P. 1429.
9. *Boda D., Chan K.Y., Szalai I.* // Ibid. 1997. V. 92. № 6. P. 1067.
10. *Gillen R., Kleinrahm R., Wagner W.* // J. Chem. Thermodynamics. 1994. V. 26. № 4. P. 399.
11. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.
12. *Браут Р.* Фазовые переходы. М.: Мир, 1967. 288 с.
13. *Beaglehole D.* // Physica. 1980. V. 100B. № 2. P. 163.
14. *Байдаков В.Г.* Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: Наука, 1994. 274 с.
15. *Байдаков В.Г., Скрипов В.П.* // Коллоидн. журн. 1982. Т. 44. № 3. С. 409.
16. *Проценко С.П., Скрипов В.П.* // ФНТ. 1977. Т. 3. № 1. С. 5.
17. *Бродская Е.Н., Русанов А.И.* // Коллоидн. журн. 1977. Т. 39. № 4. С. 636.
18. *Thompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R.B. et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 1. P. 530.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1387–1390

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.2.012.6

ОЦЕНКА СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ ОШИБКИ В СОСТАВЕ ПАРА БИНАРНЫХ СИСТЕМ ЖИДКОСТЬ–ПАР

© 2000 г. А. Н. Горбунов

Научно-исследовательское предприятие гиперзвуковых систем, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 25.05.98 г.

Предложен основанный на уравнении, выражающем изотермическое фазовое равновесие конденсированной бинарной фазы с идеальным паром, несложный метод оценки знака и величины экспериментальной систематической ошибки в составах пара образованных летучими компонентами бинарных систем жидкость–пар.

В теории и практике экспериментального исследования фазовых равновесий не последнее место занимает вопрос об оценке ошибок и корректировке полученных данных. Поэтому не случайно, что в монографиях [1–3] задачам проверки результатов эксперимента и определения его ошибок уделяется большое внимание. Применительно к системам жидкость–пар для полного решения задачи определения ошибки в составе пара достаточно иметь способ расчета его состава для точки или конечного интервала состояний, свободный от каких-либо упрощающих предположений и модельных допущений (условие идеальности паровой фазы ввиду его распространенности в расчет не принимается). Этот способ также не должен быть связан с внесением в результат заметных погрешностей в процессе самого расчета, например, с графическим дифференцированием или приближенными методами решения дифференциальных уравнений. Объектом задачи являются, в первую очередь, бинарные системы именно потому, что к ним относится подавляющее большинство экспериментальных исследований. Известный строго термодинамический метод определения систематической ошибки [4] сравнительно сложен и трудоемок, что препятствует его широкому применению в практике экспериментального изучения фазовых равновесий.

Принцип предлагаемого метода состоит в том, что, исходя из условия фазового равновесия, можно найти и использовать такую функцию от всех экспериментально измеряемых переменных состояния, которая имеет точку экстремума при вполне определенном составе фазы, одинаковом для всех бинарных систем жидкость–идеальный пар при постоянной температуре и, следовательно, независимом от выбора системы. Для того, чтобы экстремум на графике был достаточно резко выражен, желательно, чтобы на концах интервала составов эта функция принимала равные значения, например, нуль. Оценка величины и знака ошибки производится путем сопоставления координат теоретического и экспериментального экстремума функции, что составляет простейший способ такой приближенной оценки, когда погрешность воспроизводимости результатов эксперимента в расчет не принимается.

Примем обозначения: P – общее давление пара, обладающего свойствами идеального газа, x_i и y_i – мольные доли компонента A_i соответственно в жидкости и паре, p_i – парциальное давление пара компонента A_i, T – температура гетерогенной системы. Для бинарных систем A_1–A_2 в изотермических условиях функция θ, определяемая формулой

$$\theta \equiv p_1 p_2 \equiv P^2 y_1 y_2 \geq 0, \qquad (1)$$

имеет точку максимума при $x_1 = x_2 = 1/2$, причем равенства $d(p_1p_2)_T = 0$ и $x_1 = x_2$ при равновесии эквивалентны [5, 6]. Это свойство функции (1) следует только из уравнения фазового равновесия [5, 6], которое для бинарных систем A_1–A_2 выражается соотношением [7]

$$(d\ln P/dy_1)_T = (y_1 - x_1)/y_1y_2. \qquad (2)$$

Если учитывать тождества

$$y_1 = y_2 = 1, \quad x_1 + x_2 = 1, \quad dy_1 + dy_2 = 0, \qquad (3)$$

справедливые для бинарных систем A_1–A_2, образованных летучими компонентами, то из (1) следует, что в граничных точках интервала составов, т.е. при $x_i = y_i = 0$ и $x_i = y_i = 1$, функция θ равна нулю по ее определению (1). Следовательно, внутри интервала составов, согласно теореме Ролля, существует точка, где $d\theta = 0$.

Самые распространенные способы экспериментального исследования равновесий жидкость–пар [2, 3] таковы, что для них ошибки в составе жидкости и величинах давления паров намного меньше, чем суммарная по источникам система-

тическая ошибка в составе пара [4, 8]. Поэтому можно принять, что

$$|\Delta y_i| \gg |\Delta x_i|, \quad \left|\frac{\Delta y_i}{y_i}\right| \gg \left|\frac{\Delta P}{P}\right|, \qquad (4)$$

где Δz – разность между истинным и экспериментальным значением величины z ($z \equiv y_i, x_i, P$). Неравенства (4) означают, что величинами Δx_i и $\Delta P/P$ в сравнении с величинами Δy_i и $\Delta y_i/y_i$ практически можно пренебречь. Таким образом, все невязки между истинными и экспериментальными значениями P, x_i и y_i можно свести к величине Δy_i [4, 8], считая ее определяющей или результирующей систематической ошибкой эксперимента. В рассматриваемой средней области концентраций, близких к эквимолярной, величина Δy_i если и не постоянна, то очень слабо зависит от переменной состояния, так что без большой потери в точности можно полагать, что

$$[d(\Delta y_i)]_T \approx 0. \qquad (5)$$

С учетом нулевых граничных значений Δy_i условие (5) обеспечивает у экспериментальной и теоретической изотерм $y_i(x_i)$ близость первого порядка [9]. Последняя и реализуется на практике в случае надежных результатов эксперимента.

Через P, x_i и y_i ниже всюду будем обозначать величины, определяемые непосредственно из опыта, а через Δy абсолютную экспериментальную ошибку систематического характера в составе пара. Пусть истинные (теоретические) величины мольных долей компонентов A_1 и A_2 в паровой фазе системы будут соответственно равны $y_1 + \Delta y$ и $y_2 - \Delta y$, так как на такие мольные доли, как и на x_i, наложена связь (3). Согласно этим обозначениям, уравнение фазового равновесия в бинарной системе A_1–A_2 при изотермических условиях (2) в экспериментально измеряемых переменных с учетом равенств $\Delta P = \text{const} = 0$, $\Delta x_i = \text{const} = 0$ и (5) можно представить в следующем виде:

$$(d\ln P/dy_1)_T = \\ = (y_1 + \Delta y - x_1)/(y_1 + \Delta y)(y_2 - \Delta y). \qquad (6)$$

Очевидно, что если $\Delta y > 0$, то найденное из эксперимента содержание компонента A_1 в паре по определению Δy занижено в сравнении с истинным, а при $\Delta y < 0$ оно завышено.

Логарифмируя и затем дифференцируя функцию θ (1) при условии, что температура системы не меняется, и рассматривая точку максимума экспериментальной функции θ ($d\theta = 0$), с учетом (3) и справедливого для точки $d\theta = 0$ неравенства $\theta > 0$ получим

$$(d\ln P/dy_1)_T = (y_1 - y_2)/2y_1y_2. \qquad (7)$$

Из системы равенств (6) и (7) исключим производную

$$(y_1 + \Delta y - x_1)/(y_1 + \Delta y)(y_2 - \Delta y) = \\ = (y_1 - y_2)/2y_1y_2. \qquad (8)$$

С учетом (3) из (8) следует, что если $\Delta y = 0$, то $x = 1/2$. Это означает, что максимум экспериментальной функции θ (1) будет отвечать координате $x_i = 1/2$, т.е. совпадать по абсциссе с максимумом теоретической изотермы θ в том случае, когда $\Delta y = 0$. С другой стороны, по определению θ (1) и в силу принятых условий $\Delta P = 0$ и $\Delta x_i = 0$ экстремум теоретической изотермы θ при $\Delta y = 0$, очевидно, должен совпадать с точкой $d\theta = 0$ для экспериментальной функции θ.

Принимая во внимание (3), преобразуем квадратное относительно Δy уравнение (8) к виду

$$\Delta y = \frac{-(y_1^2 + y_2^2) \pm D^{1/2}}{2(y_1 - y_2)}, \qquad (9)$$

$$D \equiv (y_1^2 + y_2^2)^2 + 4y_1y_2(y_2 - y_1)(x_2 - x_1).$$

Анализ показывает, что знак минус перед $D^{1/2}$ в (9) не удовлетворяет физическому смыслу задачи, поэтому нужно оставить только знак плюс

$$\Delta y = \frac{-(y_1^2 + y_2^2) + D^{1/2}}{2(y_1 - y_2)}, \qquad (10)$$

Рассмотрим частные случаи как примеры неприемлемости знака минус. Пусть $x_1 = x_2$. Тогда формула (9) дает два корня: $\Delta y = 0$ (знак плюс) и

$$\Delta y = (y_1^2 + y_2^2)/(y_2 - y_1) \qquad (11)$$

(знак минус). Обозначив истинную мольную долю компонента A_1 в паре через y_1, согласно принятому определению y_1, получим: $\Delta y = \bar{y}_1 - y_1$. Из этого соотношения и (11) с учетом (3) и неравенства $\bar{y}_1 < 1$ следует

$$\bar{y}_1 = y_2/(y_2 - y_1) < 1. \qquad (12)$$

Положим, что $y_2 > y_1$. В этом случае из (12) и последнего неравенства получаем результат $y_1 < 0$, что невозможно. Если же допустить, что $y_1 > y_2$, то из (12) следует также противоречивый результат: $\bar{y}_1 < 0$. Поэтому корень (11), связанный со знаком минус перед $D^{1/2}$ в (9), следует отбросить. Пусть теперь $y_1 = y_2$. Тогда формула (9) для Δy дает неопределенность вида 0 : 0, так как Δy не может неограниченно возрастать, стремясь к $|\infty|$ при условии, что разность $(y_1 - y_2)$ стремится к нулю. Последнее обстоятельство также заставляет отбросить решение (11), т.е. знак минус перед $D^{1/2}$. Полагая теперь в (10) $x_1 = x_2$, получим, что $\Delta y = 0$.

Таблица

Система (температура)	x_1	y_1	Δy	Ссылка
Ацетон–хлороформ (55°C)	0.511	0.574	0.0105	[11]
Ацетон–хлороформ (55°C)	0.525	0.587	0.0233	[12]
Ацетон–хлороформ (55.10°C)	0.479	0.517	–0.0210	[13]
Этанол–вода (25°C)	0.580	0.709	0.0541	[14]
Этанол–вода (25°C)	0.37	0.76	–0.080	[15]
Хлороформ–этанол (55°C)	0.525	0.737	0.0156	[16]
Хлороформ–этанол (55°C)	0.530	0.740	0.0185	[17]
Метанол–вода (39.90°C)	0.496	0.812	–0.0018	[18]
Хлороформ–1,4-диоксан (55.0°C)	0.515	0.799	0.0075	[19]
Метилформиат–метанол (30°C)	0.536	0.823	0.0146	[20]
Циклогексан–1-пропанол (70.00°C)	0.578	0.720	0.0508	[21]
Метилциклопентан–бензол (60.0°C)	0.478	0.566	–0.0214	[22]

Обозначения: x_1 и y_1 – составы жидкости и пара, отвечающие максимуму функции θ; Δy — расчет по формуле (10).

Поэтому условия $\Delta y = 0$ и $x_i = 1/2$ при $d\theta = 0$ также эквивалентны.

Если $y_1 = y_2$, то формула (10) не определяет величину Δy, так как в правой части (10) при $y_1 = y_2$ образуется выражение вида 0 : 0. Для раскрытия этой неопределенности применяем к (10) правило Лопиталя, дифференцируя по x_1, и затем вводим подстановку $y_1 = y_2 = 1/2$. Учитывая (3) и закон о симбатном изменении составов равновесных бинарных фаз при изотермическом условии [10], т.е. неравенство

$$[d(y_i \pm \Delta y)/dx_i]_T > 0, \qquad (13)$$

справедливое для любого состояния рассматриваемой бинарной системы, из (10), (13) и (5) для сравнительно редкого случая $y_1 = y_2$ получим наиболее простую формулу частного характера

$$\Delta y = (x_1 - x_2)/2. \qquad (14)$$

В правой части равенств (10) и (14) величины x_i и y_i являются экспериментальными значениями x_i и y_i, приходящимися на точку максимума экспериментальной изотермы $P^2y_1y_2(x_i)$ бинарной системы A_1–A_2. По этим формулам, зная координаты максимума экспериментальной функции θ (1), можно рассчитать величину Δy. Тем самым определяется знак и величина систематической ошибки в составе пара для средней области концентраций, так как экстремум функции θ относится именно к такой области состава жидкости. По условию вывода (10) и (14) величина Δy имеет локальный характер, и поэтому она является только оценкой величины ошибки в определении состава паровой фазы. Естественно, что при перемене индексов компонентов величина Δy, согласно (10) и (14), изменит лишь свой знак на противоположный.

Расчет величины Δy сводится к сравнительно простым операциям. По экспериментальным данным о величинах P, y_i и x_i строятся графики функций $P^2y_1y_2(x_i)$ и $y_i(x_i)$ в окрестности точки $x_i = 1/2$. Затем путем графической интерполяции отыскиваются те значения x_i и y_i, которые отвечают точке максимума функции θ (1) на построенной кривой $P^2y_1y_2(x_i)$. Подставляя эти значения x_i и y_i в (10) или при $y_1 = y_2$ в (14), находят искомую величину Δy. В том случае, когда дискриминант D (9) в (10) меньше нуля, предположения $\Delta x_i \approx \text{const} \approx 0$, $\Delta P \approx \approx \text{const} \approx 0$ или условие даже приближенного подчинения пара законам идеального газа явно не выполнены.

В таблице представлены результаты расчета величин Δy по экспериментальным данным, заимствованным из литературы (литературные ссылки приводятся в последней графе таблицы). В каждой системе нумерация ее компонентов отвечает порядку их перечисления в боковике таблицы. Приблизительно для половины из рассмотренных данных средняя оценочная ошибка в составе пара Δy по абсолютному значению не выходит за пределы обычной систематической ошибки эксперимента ($|\Delta y| \le 1.5$ мол. %). Явное исключение представляют данные лишь для системы этанол–вода [15], что позволяет считать экспериментальные результаты для этой же системы, приводимые в [14], несомненно более предпочтительными. К такому же выводу пришли авторы работы [23], применяя эмпирические методы проверки, что впоследствии было подтверждено оценкой, основанной на термодинамическом соотношении [5]. Сравнительная оценка произведена также для систем ацетон–хлороформ [11–13] и хлороформ–этанол [16, 17]. Для первой из этих систем наиболее надежными результатами оказались

приведенные в [11], а для второй системы по величине и знаку ошибки они практически не отличаются друг от друга. Высокая согласованность данных для системы метанол–вода [18] была отмечена ранее в работе [24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коган В.Б.* Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 431 с.
2. *Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О.* Равновесие между жидкостью и паром. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 438 с.
3. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др.* Термодинамика равновесия жидкость–пар. Л.: Химия, 1989. 344 с.
4. *Жаров В.Т., Морачевский А.Г.* // Журн. прикл. химии. 1963. Т. 36. № 10. С. 2232.
5. *Горбунов А.Н.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 6. С. 1404.
6. *Горбунов А.Н.* // Вестн. ЛГУ. 1981. № 16. Вып. 3. С. 32.
7. *Van der Waals J.D.* // Versl. K. Akad. Wet. (Amsterdam). 1902. Wis-natuurkund. afd., d111, gedl. 1, blz. 88.
8. *Pannetier G., Abello L., Kern M.* // Ann. chim. (Paris). 1965. Sér. 13. t. 10. № 9–10. P. 403.
9. *Эльсгольц Л.Э.* Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление: 2-е изд. стереотипн. М.: Наука, 1969. 424 с.
10. *Сторонкин А.В.* // Вестн. ЛГУ. 1953. № 8. Вып. 3. С. 187.
11. *Кудрявцева Л.С., Сусарев М.П.* // Журн. прикл. химии. 1963. Т. 36. № 6. С. 1231.
12. *Röck H., Schröder W.* // Z. phys. Chem. (N. F.). 1957. B. 11. H. 1/2. S. 41.
13. *Beckmann E., Faust O.* // Ibid. 1915. B. 89. H. 2. S. 235.
14. *Dobson H.J.E.* // J. Chem. Soc. (London). 1925. V. 127. P. 2866.
15. *Dornte R.W.* // J. Phys. Chem. 1929. V. 33. № 9. P. 1309.
16. *Scatchard G., Raymond C.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 6. P. 1278.
17. *Bourrelly V., Chevalier J.-L.* // J. chim. phys. (Paris). 1968. V. 69. № 9. P. 1561.
18. *Ferguson J.B., Funnell W.S.* // J. Phys. Chem. 1929. V. 33. № 1. P. 1.
19. *McGlashan M.L., Rastogi R.P.* // Trans. Faraday Soc. 1958. V. 54. Pt. 4. № 424. P. 496.
20. *Kozub N., Schuberth H., Leibnitz E.* // J. prakt. Chem. 1962. R. 4. B. 17 (287). H. 5–6. S. 282.
21. *Brzostowski W., Warycha S.* // Bull. Acad. Polon. Sci. 1963. (sér. sci. chim.) V. 11. № 9. P. 539.
22. *Beyer W., Schuberth H., Leibnitz E.* // J. prakt. Chem. 1965. R. 4. B. 27 (299). H. 5–6. S. 276.
23. *Lu B.C.-Y., Spinner I.H., Ho J.C.K.* // Canad. J. Chem. Eng. 1962. V. 40. № 1. P. 16.
24. *Ewert M.* // Bull. soc. chim. Belg. 1936. T. 45. № 8–9. P. 439.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1391–1396

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 549.521.4+549.517.1

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ Al_2O_3–H_2O

© 2000 г. М. Н. Данчевская, О. Г. Овчинникова, Ю. Д. Ивакин, Г. П. Муравьева

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

Поступила в редакцию 27.05.99 г.

Методом парамагнитного зонда изучены особенности структурных превращений гидраргиллит–бемит–корунд при квазиравновесном дегидроксилировании в атмосфере паров воды в области 200–400°С. Установлено, что с ростом температуры образования бемита от 200 до 350°С происходит совершенствование его структуры и затем превращение в корунд при 400°С и p_{H_2O} = 26.0 МПа. Показано, что упорядочение структуры бемита сопровождается уменьшением объема элементарной ячейки кристалла. Обнаружено, что формирование кристаллической решетки корунда характеризуется начальной разупорядоченностью оксидной фазы и сохранением специфичной дефектности в структуре сформированного корунда, устраняемой высокотемпературным отжигом кристаллов.

Известно [1–3], что дегидроксилирование тригидроксидов алюминия в парах воды при 400°С и p_{H_2O} = 26.0 МПа является двухстадийным процессом и протекает по схеме

$$Al(OH)_3 \longrightarrow \gamma\text{-}AlOOH \longrightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3. \qquad (1)$$

В этих условиях образование бемита (γ-AlOOH) завершается уже к моменту нагрева автоклава до 400°С. Последующему превращению бемита в корунд (α-Al_2O_3) предшествует индукционный период, продолжительность которого зависит от индивидуальных свойств исходных тригидроксидов [3].

Цель настоящей работы – изучение методом ЭПР специфики изменений алюмокислородной матрицы в процессе дегидроксилирования кристаллического тригидроксида алюминия – гидраргиллита (γ-$Al(OH)_3$) в атмосфере паров воды в докритической и сверхкритической областях. Парамагнитным зондом структурных изменений в системе Al_2O_3–H_2O служили примесные ионы Fe^{3+}, содержащиеся в гидраргиллите в виде технологической примеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался гидраргиллит марки ГД-00 Бокситогорского химкомбината, содержание примесного железа в котором составляло (1–5) × 10^{-3} мас. %. Термопаровую обработку (ТПО) гидраргиллита осуществляли в стальных автоклавах объемом 15 $см^3$ с вкладышами из нержавеющей стали. Навеску γ-$Al(OH)_3$ помещали во вкладыш, на дно автоклава добавляли дозированное количество дистиллированной воды из расчета коэффициента заполнения свободного пространства автоклава γ = 0.2. Автоклавы герметизировали и вводили в режим изотермического нагрева при 200, 250, 300, 350 или 400°С. Время изотермической выдержки автоклавов изменяли от $t_{ТПО}$ = 0 (момент выхода на заданную температуру) до $t_{ТПО}$ = 86 ч. После термопаровой обработки автоклавы быстро охлаждали и проводили выгрузку образцов. Определение фазового состава продуктов ТПО осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α-излучение) с использованием внешних стандартов.

По данным РФА (табл. 1), дегидроксилирование γ-$Al(OH)_3$ в парах воды в докритических ре-

Таблица 1. Фазовый состав продуктов дегидроксилирования γ-$Al(OH)_3$

$t_{ТПО}$, ч	c (200°С)	c (400°С)
0	20	100
0.25	58	100
0.5–6.0	100	100
7	100	95
8	100	93
10	100	82
11	100	72
12	100	68
13	100	40
14	100	10
15	100	3
16	100	0
20	100	0
86	100	0

Примечание. При 250, 300 и 350°С в интервале $t_{ТПО}$ от 0 до 86 ч продукт дегидроксилирования – γ-AlOOH. При 200°С продуктами являются γ-AlOOH и γ-$Al(OH)_3$, при 400°С – γ-AlOOH и α-Al_2O_3; c – содержание в продуктах γ-AlOOH, мас.%.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки бемитов, полученных при различных режимах ТПО (Å)

$t_{ТПО}$, ч	a	b	c	V
		250°C		
0	3.7005(±4)	12.230(±2)	2.8683(±3)	129.75(±2)
4	3.6975(±4)	12.225(±1)	2.8678(±3)	129.69(±2)
		400°C		
0	3.6937(±7)	12.220(±3)	2.8691(±5)	129.51(±3)
4	3.6904(±6)	12.213(±4)	2.8672(±4)	129.23(±3)

жимах (200–350°C) завершалось на стадии образования бемита. В сверхкритических условиях (400° С, p_{H_2O} = 26.0 МПа) дегидроксилирование протекало по схеме (1). Превращение гидраргиллита в бемит фиксировалось уже при $t_{ТПО}$ = 0 ч, далее в течение $t_{ТПО}$ = 6 ч матрица сохраняла однофазность и лишь затем начиналось дегидроксилирование бемита с образованием α-Al_2O_3. Превращение бемита в корунд завершалось спустя 16 ч ТПО. Для бемитов, полученных ТПО при 250 и 400°C, были определены параметры элементарной ячейки. Измерения проводили с использованием фокусирующей камеры – монохроматора Гинье FR-552 "Enraf Nonius Delft", эффективный диаметр 228 мм, CuK_α-излучение, внутренний стандарт Ge). Расчет параметров проводили с использованием пакета программ "Powder-2". Полученные результаты представлены в табл. 2.

Измерения спектров ЭПР проводили на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона RS E-109 (Varian) при комнатной температуре. Положение резонансных линий рассчитывали относительно сигнала ДФПГ, точность определения g-факторов составляла ±0.01. Точность измерения ширины линий ±1 Гс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектр ЭПР исходного гидраргиллита, регистрируемый в X-диапазоне радиочастотного излучения, представлял собой сложный широкий сигнал, точка пересечения которого с нулевой линией спектра соответствовала значению $g_{эф}$ = 2.52 (рис. 1, *а*). Поскольку основной магнитной примесью в исследуемом гидраргиллите является железо, можно показать, что наблюдаемый резонанс обусловлен присутствием в структуре гидраргиллита парамагнитных ионов Fe^{3+}. Однако большая ширина сигнала не позволяет конкретизировать тип изоморфизма ионов Fe^{3+} в исходном γ-$Al(OH)_3$. В то же время в продуктах термопарового дегидроксилирования γ-$Al(OH)_3$ – бемите и корунде – наблюдается изоморфное распределение примесных ионов Fe^{3+}, устанавливаемое методом ЭПР.

Образованию бемитной фазы (табл. 1) соответствует появление резонансного поглощения вблизи g = 4.3 (рис. 1, *б*), характерного для ионов Fe^{3+}, находящихся в кристаллических полях низкой симметрии [4–6]. В ЭПР-спектрах бемитов, полученных при ТПО < 300°C, сигнал в области g = 4.3 представляет собой низкоинтенсивный дублет со сложным контуром линии в низкопольной части спектра (рис. 2, *а*, *б*, *в*). Положения крайних экстремумов основного дублета соответствуют значениям g_1 = 4.23 и g_2 = 4.34, искажения низкопольного крыла проявляются в области g^* ~ 4.37. В спектрах бемитов, полученных ТПО при 350 или 400°C (рис. 2, *г*, *д*), интенсивность сигнала в области g = 4.3 значительно возрастает, при этом исчезают искажения низкополевого крыла спектра, но положения экстремумов сигнала сохраняют значения g_1 = 4.23 и g_2 = 4.34.

Известно [5, 6], что для ионов $Fe^{3+}(3d^5)$ при больших начальных расщеплениях ($D > h\nu$) внутридублетный переход $-3/2 \longleftrightarrow 3/2$ имеет изотропный g-фактор ($g_{эф}$ = 4.3) при строго ромбической симметрии внутрикристаллического поля и соответствует отношению параметров "ромбичности" (E) и "аксиальности" (D) E/D = 1/3. Даже небольшие отклонения от ромбической симметрии приводят к анизотропии резонансного поглощения в области g = 4.3. Аксиальная анизотропия сигнала с $g_{эф}$ = 4.3 может проявляться в спектре уже при E/D = 0.327, а при E/D = 0.283 сигнал полностью анизотропен [6]. Таким образом, можно полагать, что сигнал с g_1 = 4.23 и g_2 = 4.34, регистрируемый в спектрах изучаемых бемитов, является аксиально-анизотропным сигналом ионов Fe^{3+}, занимающих в кристаллах бемита структурную позицию с однотипным отклонением симметрии внутрикристаллического поля от строго ромбической (E/D = 1/3).

Сравнение интегральных интенсивностей сигнала ионов Fe^{3+} в бемитах, полученных при различных температурах ТПО, показывает, что изменение температуры ТПО от 200 до 400°C приводит к росту интегральной интенсивности сигнала в ~7.5 раза (рис. 3, *а*) и, следовательно, к увеличению числа однотипных структурных позиций ионов Fe^{3+} в бемите по мере приближения к сверхкритическому режиму ТПО.

Высокая степень изоморфизма ионов Fe^{3+} по отношению к структурообразующим ионам Al^{3+}, а также $C_{2v}(2mm)$ ромбическая симметрия позиции ионов Al^{3+} в узлах решетки бемита ($D_{2h}^{17}(Cmcm)$) [7], дают основания соотнести наблюдающийся в ЭПР-спектрах бемитов анизотропный сигнал в области g = 4.3 с ионами Fe^{3+}, изоморфно заместившими ионы Al^{3+} в структуре бемита.

Как известно, в бемите двойные алюмокислородные слои связаны между собой слабыми водо-

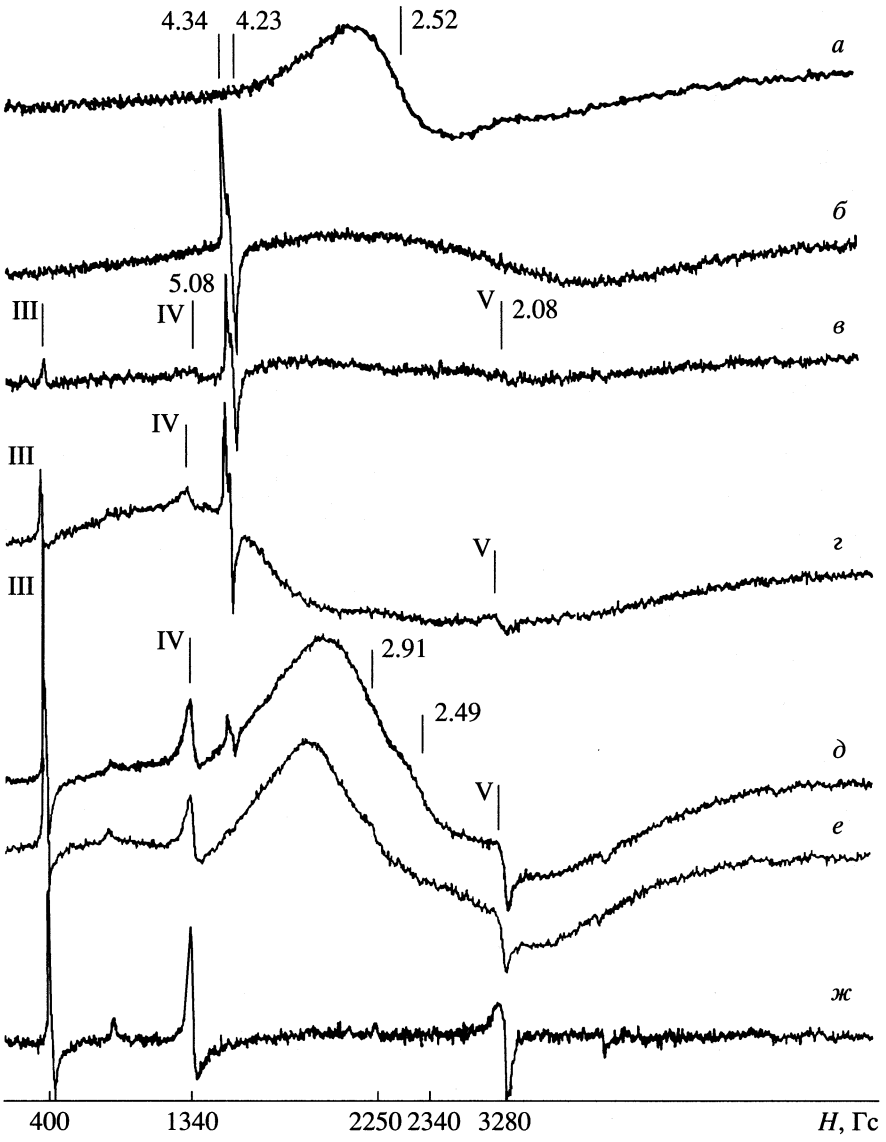


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов исходного гидраргиллита (*а*) и продуктов его дегидроксилирования (*б*–*ж*) при различных временах ТПО (400°С) $t_{ТПО}$ = 4 (*б*), 12 (*в*), 13 (*г*), 15 (*д*) и 16 ч (*е*, *ж*); *ж* – с последующим отжигом на воздухе при 1100°С в течение 8 ч.

родными связями, и связь O–H···O асимметрична [8, 9]. Согласно [9, 10], специфичность водородной связи в слоистой структуре бемита может приводить к понижению симметрии кристаллической решетки до C_{2v}^{12} ($Cmc2_1$) и соответственно к изменению точечной группы симметрии, описывающей узловую позицию ионов Al^{3+} в решетке бемита. В таком случае следует признать, что экспериментально устанавливаемое однотипное отклонение симметрии позиции примесных ионов Fe^{3+} от ромбической C_{2v}-симметрии узловых атомов алюминия в *Cmcm*-решетке бемита можно рассматривать как спектральное проявление формирования однотипной водородной связи между отдельными алюмокислородными слоями в изучаемых бемитах. Очевидно, что рост интегральной интенсивности ЭПР-сигнала ионов Fe^{3+} (g_1 = 4.23, g_2 = 4.34) в высокотемпературных бемитах (рис. 3, *а*) свидетельствует о совершенствовании слоистой структуры бемита с формированием однотипной водородной связи между отдельными алюмокислородными слоями по мере увеличения температуры ТПО.

Изменения в кристаллической структуре бемита с ростом температуры ТПО проявляются также в различии форм линии сигналов ионов Fe^{3+} в низко- и высокотемпературных бемитах (рис. 2; 3, *б*). Для бемитов, полученных при 350 и 400°С, не наблюдается искажения низкопольной

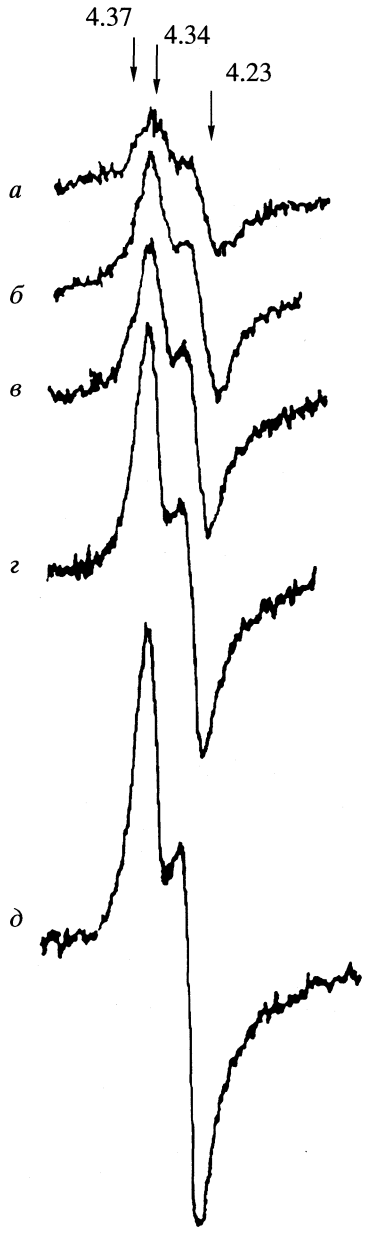


Рис. 2. Спектры ЭПР ионов Fe^{3+} в бемитах, полученных при дегидроксилировании гидраргиллита при различных температурах ТПО (*а*, *б* – 250, *в* – 300, *г* – 350, *д* – 400°С); $t_{ТПО}$ = 0 (*а*, *в* – *д*) и 4 ч (*б*).

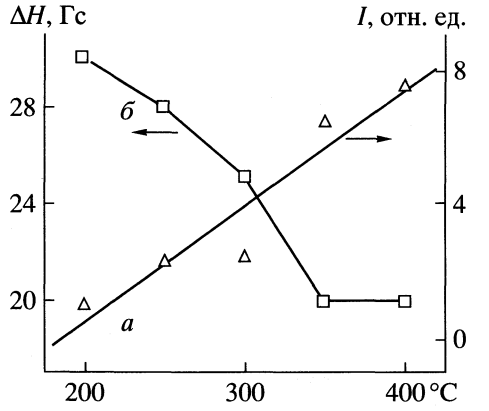


Рис. 3. Изменения интегральной интенсивности (*а*) и ширины низкополевого крыла (*б*) ЭПР-сигнала ионов Fe^{3+} в бемитах, полученных в результате двухчасовой термопаровой обработки гидраргиллита, в зависимости от температуры ТПО.

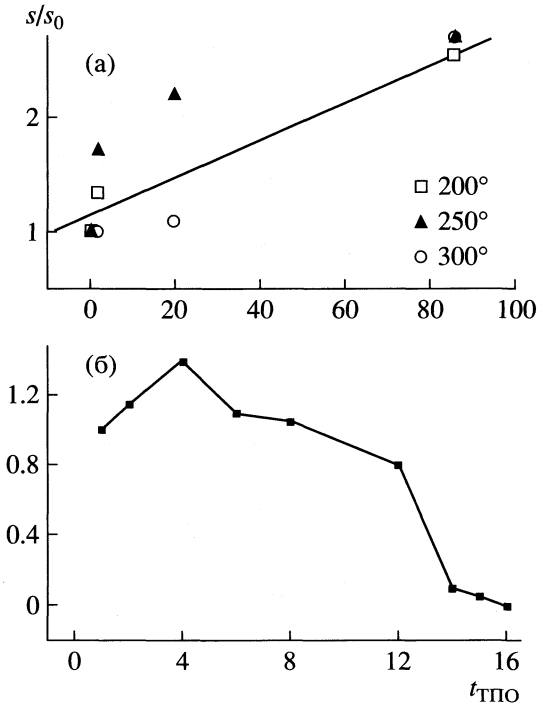


Рис. 4. Изменение интегральной интенсивности ЭПР-сигнала ионов Fe^{3+} в бемитах, полученных ТПО при 200, 250, 300 (а) и 400°С (б) в зависимости от времени ТПО.

компоненты сигнала в области $g^* \sim 4.37$. Сравнение ширин линий (ΔH^*), измеренных на полувысоте низкопольного крыла сигнала ионов Fe^{3+} в низко- и высокотемпературных бемитах, выявляет сужение линии от $\Delta H^* = 28$ Гс при 250°С до $\Delta H^* = 20$ Гс при 400°С (рис. 3, *б*). Подобные изменения резонансного сигнала при сохранении симметрии внутрикристаллического поля, воздействующего на ионы Fe^{3+} в бемите, указывают на упорядочение лигандного окружения ионов Fe^{3+} в пределах более чем одной координационной сферы и, следовательно, могут рассматриваться как спектральные доказательства упорядочения структуры бемита не только в области межслоевых пространств, но и в пределах отдельных алюмокислородных слоев кристаллической решетки.

Вытекающий из результатов ЭПР-измерений вывод о различных направлениях совершенство-

вания структуры γ-AlOOH в термопаровых условиях согласуется с результатами измерений параметров и объема элементарных ячеек низко- и высокотемпературных бемитов (табл. 2). Для бемитов, полученных в сверхкритических условиях (400°C), характерно уменьшение всех параметров элементарной ячейки по сравнению с бемитами, полученными при 250°C. Уменьшение параметра b (направление, перпендикулярное плоскости 010) от 12.230 (250°C, $t_{ТПО} = 0$) до 12.213 (400°C, $t_{ТПО} = 4$ ч) отражает сужение межслоевого пространства в кристалле, а уменьшение параметров a и c (направление, параллельное плоскости 010) от $a = 3.6975$, $c = 2.8683$ (250° C, $t_{ТПО} = 0$) до $a = 3.6904$, $c = 2.8672$ (400° C, $t_{ТПО} = 4$ ч) указывает на реорганизацию непосредственно в алюмокислородных слоях бемита. Следует отметить, что, согласно [11], сжатие решетки гидротермальных бемитов вблизи 560 K (287°C), сопровождается удалением нестехиометрической воды из кристаллической структуры бемита.

Очевидно, что структурная реорганизация бемита при сохранении ромбической симметрии кристаллической решетки может сопровождаться вытеснением из алюмокислородных слоев, помимо нестехиометрической воды, и части примесных ионов Fe^{3+}, не вошедших в узловые позиции в решетке бемита. По-видимому, часто наблюдающиеся в спектрах высокотемпературных бемитов крайне широкие резонансные линии низкой интенсивности (рис. 1, *б*) отражают присутствие в матрице частично гидратированных ионов Fe^{3+} с неоднородным лигандным окружением и с различным характером взаимодействия с кристаллом-хозяином.

Согласно полученным данным, увеличение температуры дегидроксилирования вызывает рост интегральной интенсивности сигнала с $g_1 = 4.23$, $g_2 = 4.34$ (рис. 3). Однако кинетика изменения интегральной интенсивности сигналов ионов Fe^{3+} в бемитах, полученных в докритических (≤350°C) и сверхкритических (400°C) режимах, имеет различный характер (рис. 4). Если в докритических условиях увеличение интегральной интенсивности сигналов наблюдается во всем временном интервале (рис. 4а), то в бемитах, полученных ТПО при 400°C (рис. 4б), рост интенсивности фиксируется лишь в течение первых четырех часов ТПО. Затем интегральная интенсивность сигнала начинает уменьшаться, хотя, по данным РФА, при $t_{ТПО} = 6$ ч матрица еще сохраняет однофазность (100% γ-AlOOH). Очевидно, что регистрируемое при $t_{ТПО} = 6$ ч уменьшение интегральной интенсивности сигнала Fe^{3+} в бемите отражает начальный момент структурных изменений в кристалле, инициирующих последующее превращение бемита в корунд. Дальнейшее уменьшение сигнала при $t_{ТПО} \geq 8$ ч совпадает с появлением и нарастанием фазы α-Al_2O_3, а полное его исчезновение соответствует $t_{ТПО} = 16$ ч (100% α-Al_2O_3).

Рассматривая примесные ионы Fe^{3+} как парамагнитный зонд структурных превращений в алюмокислородной матрице, следовало ожидать, что с образованием новой оксидной фазы α-Al_2O_3 (табл. 1) в ЭПР-спектре проявятся сигналы ионов Fe^{3+}, изоморфно заместивших ионы Al^{3+} в структуре корунда. Однако линии тонкой структуры спектра ионов Fe^{3+} в кристаллическом поле тригональной симметрии (D_3-симметрия позиции атомов Al в кристаллической $D^6_{3d}(R3c)$ решетке корунда [8, 12]), фиксируются лишь спустя 12 ч ТПО, когда содержание α-Al_2O_3 достигает 32% (рис. 1, *в*). Крайне слабые при этой степени превращения бемита в корунд сигналы значительно возрастают при увеличении времени ТПО до 15 ч, что соответствует 97%-ному содержанию α-Al_2O_3 (рис. 1, *д*). Отсутствие в ЭПР-спектрах сигналов ионов Fe^{3+}, находящихся в кристаллическом поле тригональной симметрии, при степенях превращения бемита в корунд меньших, чем 32%, позволяет предположить начальную разупорядоченность образующейся оксидной фазы.

Анализ ЭПР-спектров (рис. 1, *в*, *г*, *д*) выявляет три сигнала, появление которых происходит одновременно с формированием структуры корунда: узкий сигнал III ($H_{рез} = 400$ Гс) с положением верхнего экстремума линии на $g^*_{III} = 17.03$ и сигналы IV ($H_{рез} = 1340$ Гс, $g^*_{IV} = 5.08$) и V ($H_{рез} = 3280$ Гс, $g^*_{VI} = 2.08$). Значения резонансных полей сигналов IV и V близки к значениям $H_\perp = 1355.4$ и 3394.9 Гс ($\nu = 9640.5$ МГц, 290 K), приводимым в работе [11] для ЭПР-спектров ионов Fe^{3+} в монокристалле корунда, что позволяет отнести сигналы IV и V к поворотным точкам спектра ионов Fe^{3+}, занимающим в решетке корунда узловые позиции. Однако отнесение узкого сигнала III ($H_{рез} = 400$ Гс, $g^*_{III} = 17.03$) к линиям тонкой структуры спектра ионов Fe^{3+} в α-Al_2O_3 может иметь лишь предположительный характер.

По данным РФА, при достижении 60%-ного превращения бемита в корунд ($t_{ТПО} = 13$ ч) последующее формирование фазы α-Al_2O_3 резко ускоряется: при $t_{ТПО} = 14$ ч содержание α-Al_2O_3 составляет уже 90%, а завершению процесса (100% Al_2O_3) соответствует 16 ч ТПО при 400°C. При этом в спектрах образцов, полученных при $t_{ТПО} = 13$ ч (60% α-Al_2O_3), в области $g_{эф} = 4.3$, помимо сигнала изоморфных ионов Fe^{3+}, занимающих узловую позицию в структуре бемита (узкий сигнал с $g_1 = 4.23$, $g_2 = 4.34$), появляется широкая асимметричная линия, которая может свидетельствовать о появлении дополнительных искаже-

ний координационного полиэдра ионов Fe^{3+} при сохранении ромбической симметрии внутрикристаллического поля (рис. 1, *г*). При последующем увеличении времени ТПО ($t_{ТПО}$ = 14–15 ч) широкий сигнал в области $g_{эф}$ = 4.3 полностью исчезает, и резко уменьшается амплитуда узкого анизотропного сигнала с g_1 = 4.23, g_2 = 4.34. Одновременно возрастают амплитуды сигналов III, IV и V и появляется сложный широкий сигнал в области g = 2.5–2.9 (рис. 1, *д*). Положение нового широкого сигнала в общем спектре близко к положению центра тяжести сигналов IV ($H_{рез}$ = 1340 Гс, g_{IV} = = 5.08) и V ($H_{рез}$ = 3280 Гс, g_V = 2.08), что позволяет соотнести его с ионами Fe^{3+}, находящимися в решетке корунда в областях с повышенной дефектностью структуры.

При полном превращении бемита в корунд широкий сигнал в области g = 2.5–2.9 сохраняется (рис. 1, *е*), но высокотемпературный отжиг устраняет подобную дефектность структуры. На рис. 1, *ж* приведен ЭПР-спектр корунда, полученного при термопаровом дегидроксилировании гидраргиллита (400°С, $t_{ТПО}$ = 16 ч) и затем прогретого на воздухе при 1100°С в течение 8 ч. Отчетливо видно, что в результате термоотжига в спектре значительно возрастают линии тонкой структуры, соответствующие ионам Fe^{3+}, занимающим узловые позиции в решетке корунда, а широкий сложный сигнал в области g = 2.5–2.9 необратимо исчезает из спектра (рис. 1, *ж*). По-видимому, термоотжиг приводит к удалению остаточных гидроксильных групп, вызывавших искажения решетки корунда, что спектрально проявляется в росте и сужении ЭПР-сигналов ионов Fe^{3+}, находящихся в кристаллическом поле корунда тригональной симметрии.

Авторы выражают благодарность М.В. Лобанову за помощь в определении параметров элементарных ячеек кристаллов бемита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32645а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Данчевская М.Н., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б.* // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36. С. 706.
2. *Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б.* // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 10. С. 2464.
3. *Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П., Зуй А.И.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. № 1. С. 21.
4. *Castner Jr., Newell G.S., Holton W.C., Slichter C.P.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 668.
5. *Aasa R.* // Ibid. 1970. V. 52. P. 3919.
6. *Scullane M.I., White M.I., Chasteen N.D.* // J. Magn. Reson. 1982. V. 47. P. 383.
7. *Wyckoff R.W.G.* Crystal structures. N.Y.: Intersci. Publ., 1963–1968. V. 1(1963). P. 393.
8. Минералы. Справочник. М.: Наука, 1967. Т. II. Вып. 3. С. 535.
9. *Wickersheim K.A., Korpi G.K.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 1523.
10. *Russell J.D., Farmer V.C., Lewis D.G.* // Spectrochim. Acta. 1978. V. 34A. P. 1151.
11. *Berar J.F., Grebille D., Gregoire P., Weigel D.* // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 45. P. 147.
12. *Корниенко Л.С., Прохоров А.М.* // ЖЭТФ. 1961. Т. 40. С. 1594.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1397–1402

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.115.182.644:539.199:547.415

О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРОЙ СТЕКЛОВАНИЯ ЭПОКСИАМИННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СКОРОСТЬЮ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

© 2000 г. Р. М. Винник, Е. А. Мирошниченко, В. А. Рознятовский

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

Поступила в редакцию 19.03.98 г.

Методом кинетической калориметрии изучена реакция взаимодействия диглицидилового эфира резорцина с *м*-фенилендиамином при температурах образования стеклообразного полимера. На основании анализа результатов компьютерной обработки экспериментальных кинетических кривых сделан вывод, что на фоне экзотермической реакции в реакционной смеси появляется дополнительный процесс, сопровождаемый поглощением тепла, причем начало эндотермического процесса совпадает с застекловыванием реагирующей смеси. Показано, что получаемая из дифференциальных калориметрических кривых конечная степень превращения не соответствует реальному концу химического процесса, так как реакция медленно продолжается. В отвержденном образце температура стеклования ($T_{стекл}$), полученная таким образом, не позволяет судить об истинном ее значении. Поэтому существующая точка зрения о жесткой корреляции между температурой проведения изотермического отверждения и значениями $T_{стекл}$ не имеет физического обоснования.

В работе [1] методом кинетической калориметрии мы показали, что образование твердого (стеклообразного) полимера в ходе реакции отверждения эпоксида амином является типичным жидкофазным процессом, в ходе которого происходит формирование надмолекулярной структуры из макромолекулярных частиц, образующихся в начале реакции. При этом химическое взаимодействие происходит в жидкой среде, которая остается в системе до конца реакции. Результаты кинетического анализа [1] не подтверждают представление о замораживании подвижности реагирующих частиц в ходе реакции отверждения, в настоящее время принятое практически всеми авторами, изучающими кинетику эпоксиаминных реакций.

Попытка скоррелировать кинетические данные, полученные калориметрическим методом, с температурой стеклования отвержденного эпоксиаминного образца впервые была предпринята в [2]. В этой работе, выполненной 20 лет назад и ставшей уже классической, изучали реакцию взаимодействия *м*-фенилендиамина с диглицидиловым эфиром дифенилолпропана в широком диапазоне температур для двух соотношений реагентов – стехиометрическом и при избытке амина. Согласно [2], температура стеклования продукта реакции, которую определяли калориметрически температурным сканированием сразу же после реакции, всегда превышала температуру реакции на 10–13 K. Такая закономерность, по мнению авторов [2], означает "химическое затвердевание" системы и остановку реакции до ее завершения; 100%-ной конверсии можно достичь лишь при температуре реакции, равной $T_{g\infty}$. Согласно [2, 3], $T_{g\infty}$ – температура, выше которой в ходе данной реакции образование стеклообразного продукта становится невозможным.

Кинетическая модель "химического затвердевания" не учитывает, что помимо химической реакции между функциональными группами амина и эпоксида в реакционной среде идет формирование надмолекулярной структуры, в данном случае сетчатого полимера. Образование надмолекулярной структуры начинается с появления частиц, увеличение размера которых и дальнейшее их сшивание в ходе реакции приводят к появлению в реакционной смеси некой полимерной организации – сетчатого полимера. Это означает, что на глубоких степенях превращения на кинетические особенности взаимодействия между реагентами должна оказывать влияние структура полимера, возникшая в ходе химической реакции. Кинетическая модель реакции образования полимерного стекла должна отражать процесс перехода реакционной системы из жидкого состояния в твердое.

Модель реакции отверждения, в основе которой лежит процесс замораживания подвижности реагирующих частиц, не учитывает также неравновесный характер стеклообразного состояния, проявляющийся в отжиге, который должен иметь место при химическом взаимодействии, если температура стеклования полимера выше температуры реакции его получения. Принято считать, что природа этого явления лежит в структурных

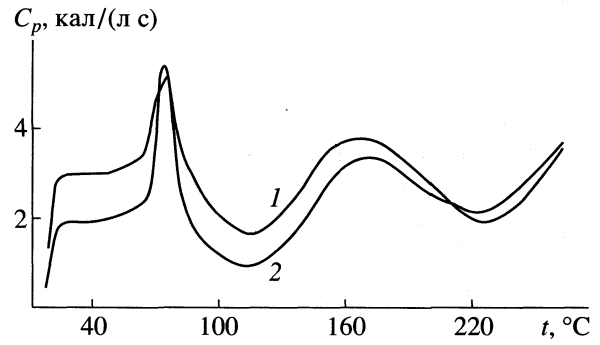


Рис. 1. Зависимости теплоемкости от температуры образцов, полученных в ходе реакции диглицидилового эфира резорцина с *м*-фенилендиамином при 50°C и избытке эпоксида; А/Э = 0.8(*1*) и 0.9 (*2*).

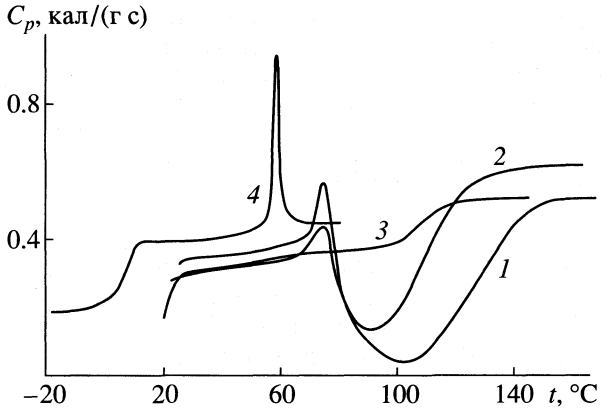


Рис. 2. Зависимости теплоемкости от температуры образцов, полученных в ходе реакции диглицидилового эфира резорцина с *м*-фенилендиамином при 50°C и избытке амина; А/Э = 1.2 (*1*) и 1.6 (*2*); 3 – термограммы второго сканирования образца, полученного при 50°C и соотношением реагентов А/Э = 1.2 в реакционной смеси диглицидилового эфира резорцина и *м*-фенилендиамина (второе сканирование выполнено через год после первого); *4* – термограмма сканирования образца, полученного в ходе реакции диглицидилового эфира резорцина с анилином при 70°C и соотношении А/Э = 0.67.

изменениях, которые происходят в стекле [4]. Вследствие отжига стеклообразный образец подвергается сжатию, а на термограммах сканирования при повторном его нагреве появляется характерный эндотермический пик, свидетельствующий о поглощении образцом тепла. В результате конечный продукт (полимерное стекло) представляет собой двухфазную систему, в которой жидкая фаза диспергирована в твердой в виде дефектов. Жидкую фазу составляют низкомолекулярные частицы, остатки реагента, примеси, тогда как твердая фаза состоит в основном из сшитого трехмерного полимера.

Подобная картина структуры твердого аморфного полимера ранее была представлена в [5]. Изучая структуру твердых аморфных полимеров методами электронной дифракции и микроскопии, автор [5] предложил модель, основными элементами которой были микрообласти, состоящие из упорядоченных частиц и частиц, обладающих случайной конформацией. Итак, если процесс образования стеклообразного полимера более сложный, чем простое замораживание подвижности реагирующих частиц, то вызывает сомнение существование простой корреляции между температурой реакции образования полимера и его температурой стеклования, практически выражающейся в совпадении их значений.

Сомнения в существовании взаимосвязи между конверсией в конце реакции и температурой стеклования возникают еще по следующей причине. Переход реакции в область, лимитируемую диффузией, отмечают путем сопоставления температуры стеклования получаемого в ходе реакции полимера с температурой процесса изотермического отверждения. Когда температура стеклования образца начинает превышать температуру реакции, то считают, что химическое взаимодействие происходит в стекле [3]. При использовании сканирующей калориметрии за температуру стеклования принимают температуру, соответствующую либо середине, либо началу температурного интервала в области скачка теплоемкости [2, 6]. Определяемый таким образом переход является условным, так же как и температура стеклования, и по этой причине строгой корреляции между температурой стеклования продукта реакции и ее кинетикой не должно быть.

Цель настоящей работы – сопоставить данные кинетического анализа реакции отверждения с термограммами сканирования образцов, полученных в ходе соответствующего опыта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку реагентов проводили перегонкой в токе аргона. Диглицидиловый эфир резорцина имеет $t_{кип}$ = 150–160°C при 0.1 Торр; для *м*-фенилендиамина $t_{кип}$ = 140°C (10 Торр). Кинетику реакции изучали методом кинетической калориметрии [1] при различном соотношении реагентов. Температуру стеклования образцов, получаемых после реакции отверждения, определяли по низкотемпературному пределу интервала стеклования, используя сканирующий калориметр ДСК-111 фирмы "Сетарам" (Франция).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 приведены термограммы сканирования образцов, полученных в ходе реакции отверждения. Как видно из рис. 1, зависимость теплоемкости от температуры для образцов, полученных как при избытке эпоксида, так и в случае

избытка амина имеет непростой характер. Из такой зависимости, по нашему мнению, невозможно определить значение температуры стеклования вообще. Картина проясняется лишь при втором сканировании, когда исчезают большие экзотермические пики (рис. 2). Подобная закономерность наблюдалась нами и в случае сканирования образцов, отвержденных при избытке амина в исходной смеси. Здесь также скачок теплоемкости, характеризующий переход из твердого состояния в жидкоподобное, появлялся лишь при втором сканировании. Очевидно, что уже по этой причине никакой корреляции между температурой реакции образования твердого полимера и температурой стеклования в таких случаях установить невозможно, так же как и делать выводы об их равенстве.

На рис. 3 приведены результаты второго сканирования образцов, полученных при различных соотношениях реагентов. Видно, что в случае избыточного содержания эпоксида температура стеклования сильнее зависит от доли образующегося полимера по сравнению со случаем избыточного содержания амина. Для образцов, содержащих избыток амина, температура стеклования ниже, чем в случае избыточного содержания эпоксида. Это соответствует данным кинетического анализа о том, что избыток эпоксида в исходной смеси приводит к дополнительному сшиванию и увеличению жесткости получающейся надмолекулярной структуры [1].

На всех термограммах сканирования образцов, полученных при различных соотношениях реагентов, наблюдается характерный эндотермический пик, причем его положение приходится примерно на одну и ту же температуру (рис. 1, 2). Как известно, избыточное содержание эпоксида в реакционной смеси приводит к дополнительным реакциям. Это может быть как реакция эпоксидного кольца с образующимися ОН-группами, так и взаимодействие между ОН-группами [7]. В случае избыточного содержания амина в смеси дополнительных реакций (кроме основной между аминогруппой и эпоксидным кольцом) в литературе не отмечено. При избытке эпоксида в ходе основной реакции, очевидно, частично протекает реакция между эпоксидной и ОН-группами. Это дополнительное реагирование, как видно из рис. 1, завершается при высоких температурах в ходе первого температурного сканирования. Однако положение эндотермического пика на термограмме при повторном сканировании остается неизменным (рис. 2), тогда как, если бы он лежал на скачке теплоемкости, то после дореагирования должен был бы сместиться в сторону более высокой температуры. На рис. 2 приведена также термограмма сканирования образца, полученного в ходе реакции взаимодействия анилина с

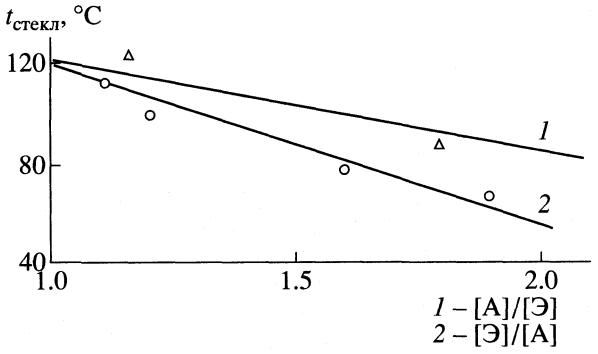


Рис. 3. Зависимости температуры стеклования образцов, отвержденных при 50°С, от соотношения реагентов и избытке эпоксида (*1*) или амина (*2*).

диглицидиловым эфиром резорцина. Как видно, здесь имеет место такой же эндотермический пик, причем положение скачка теплоемкости приходится на область более низких температур, а именно 0°С. Такая закономерность свидетельствует о том, что природа эндотермических пиков в области 60–80°С однозначно не связана со скачком теплоемкости в области перехода из твердого состояния в жидкое.

Итак, экспериментальные данные не дают основания делать выводы о совпадении температуры стеклования получаемого полимера с температурой реакции. Для того, чтобы более детально разобраться в этом вопросе, прежде всего рассмотрим, как в ходе реакции взаимодействия диглицидилового эфира резорцина с *м*-фенилендиамином образуется жесткая надмолекулярная структура и, каким образом ее формирование влияет на степень превращения реакции.

В работе [1] мы показали, что дифференциальные кинетические кривые скорости тепловыделения в процессе реакции отверждения описываются уравнением

$$W = dQ/dt = Q_{уд1}k_1(c_А - c_x)(c_Э - c_x) + Q_{уд2}k_2(c_0 - c_x)c_x, \quad (1)$$

в котором W – скорость тепловыделения, кал/(л с); $Q_{уд1}$ и $Q_{уд2}$ – теплота раскрытия эпоксидного кольца в некаталитической и автокаталитической реакциях соответственно; c_x – суммарная концентрация ОН-групп двух процессов, c_0 – исходная концентрация функциональных групп реагента, взятого в недостатке.

Расчет скорости тепловыделения

$$W = W_1 + W_2 = \frac{dc_{x1}}{dt}Q_{уд1} + \frac{dc_{x2}}{dt}Q_{уд2} \quad (2)$$

проводили с использованием нелинейного регрессионного анализа [8], при этом зависимость

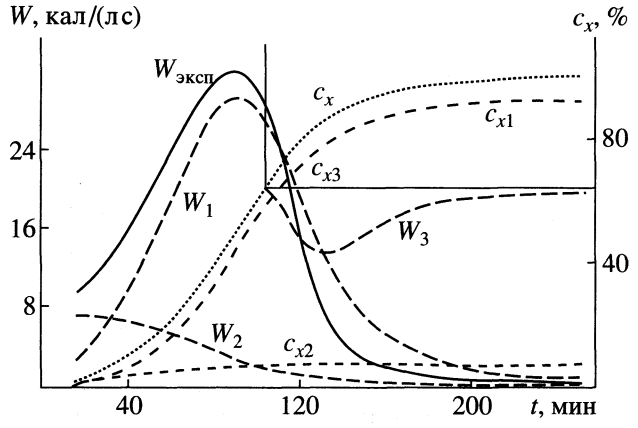


Рис. 4. Результаты компьютерного расчета кинетической кривой реакции диглицидилового эфира резорцина с *м*-фенилендиамином при 50°С и А/Э = 1.9.

$c_x(t)$ в каждом итерационном цикле находили из решений дифференциальных уравнений:

$$dc_{x1}/dt = k_1(c_A - c_x)(c_Э - c_x),$$
$$dc_{x2}/dt = k_2(c_0 - c_x)c_x, \qquad (3)$$

связанных условием материального баланса:

$$c_x = c_{x1} + c_{x2}. \qquad (4)$$

На глубоких степенях превращения в реакционной среде, представляющей собой низкомолекулярную жидкость, состоящую из остатков реагентов, примесей и низкомолекулярных продуктов реакции, устанавливается насыщенная концентрация ОН-групп, что мы связываем с процессом формирования надмолекулярной структуры. Этот процесс можно учесть, если ввести уравнение

$$\frac{dc_{x3}}{dt} = k_3[(c_x - c_x^{нас}) - c_{x3}](c_x - c_x^{нас}), \qquad (5)$$

где c_{x3} – концентрация ОН-групп, вытесненных из реакционного объема в твердую матрицу и не проявляющих каталитической активности. Уравнение (3) в этом случае имеет вид

$$dc_{x2}/dt = k_2(c_0 - c_x)(c_x - c_{x3}). \qquad (6)$$

От начала реакции и вплоть до установления насыщенной концентрации ОН-групп в реакционном объеме $c_{x3} = 0$. Это условие мы использовали как начальное при решении уравнений (2), (3) и (5).

Процесс вытеснения ОН-групп из реакционного объема сопровождается тепловым эффектом $Q_{удз}$ и описывается уравнением

$$W_3 = \frac{dc_{x3}}{dt} Q_{удз}. \qquad (7)$$

На рис. 4 приведены результаты компьютерной обработки экспериментальных кинетических кривых зависимости скорости тепловыделения W от времени t при соотношении функциональных групп амин/эпоксид (А/Э), равном 1.9. Отклонение вычисленной зависимости $W(t)$ от экспериментальной $W_{эксп}$ оценивали по R-фактору

$$R, \% = [\sum(W - W_i)^2 / \sum W_i^2]^{1/2} \times 100, \qquad (8)$$

который не превышал 1%. Как видно из рис. 4, уравнения (2), (3), (5) и (7) позволяют описать всю кинетическую кривую скорости тепловыделения вплоть до окончания реакции. Величину $c_x^{нас}$, при которой появляется отклонение от уравнений (2), также находили итерационной процедурой [9].

Рассмотрим более подробно рис. 4. Как мы уже отмечали в [1], в начале реакции вклад каталитической реакции (обозначенный как W_2) мал, и раскрытие эпоксидного кольца амином осуществляется некаталитически со скоростью тепловыделения W_1. Изменение степени превращения в ходе некаталитической реакции на рис. 4 представлено зависимостью, из которой видно, что вклад некаталитической реакции не превышает 10%. Степень превращения реакции α складывается из суммы степеней превращения некаталитической реакции α_1 и каталитической α_2. Так например, в реакции с соотношением реагентов по функциональным группам, А/Э = 1.2 значение $\alpha_1 = 5.2\%$, а $\alpha_2 = 91.6\%$. Таким образом, в конце этой реакции степень превращения равна 96.8%. А в конце реакции с А/Э = 1.9 степень превращения a, равная 99.5%, складывается из суммы: $\alpha_1 = 7.4\%$ и $\alpha_2 = 92.1\%$. Как видно из этих двух соотношений, чем ближе соотношение реагентов в реакционной смеси к стехиометрическому, тем больше реагирующих частиц остается непрореагировавшими. Аналогичным образом влияет и понижение температуры реакции [10]. Объяснение этому дает анализ кривой тепловыделения на более глубоких стадиях реакции, в ходе которой происходит достраивание надмолекулярной организации.

Образование надмолекулярной структуры, как мы отмечали ранее, влечет за собой установление насыщенной концентрации ОН-групп в реакционном объеме при степени превращения, например, равной 66% для смеси с А/Э = 1.2 и 63% в случае А/Э = 1.9. На рис. 4 кинетическая кривая содержания образующихся ОН-групп от времени реакции в макромолекулярной структуре представлена зависимостью, которая получается при интегрировании площади под кривой W_3. Образование надмолекулярной структуры в реакционной смеси хорошо заметно на рис. 4 по появлению новой дифференциальной кинетической зависимости, а именно кривой поглощения тепла, кото-

рая накладывается на дифференциальную экзотермическую зависимость скорости $W = f(t)$. Как следует из зависимости $c_{x3} = f(t)$, к концу реакции количество ОН-групп, уходящих из реакционной среды, уменьшается. Такую закономерность мы объясняем растущей жесткостью надмолекулярной организации и как следствие этого большим отклонением величины $c_x^{нас}$ от равновесной (насыщенной) концентрации в процессе реакции.

Согласно предлагаемой нами кинетической модели, концентрация ОН-групп в реакционном объеме должна оставаться неизменной до конца реакции. Однако увеличение жесткости надмолекулярной структуры приводит к тому, что содержание ОН-групп в реакционной среде превышает концентрацию насыщения. При анализе кинетических кривых методом анаморфоз такое отклонение от равновесия мы учитывали коэффициентом β [10].

Конец реакции, который мы фиксируем по исчезновению тепловыделения, оказывается значительно раньше, чем завершается химическое взаимодействие функциональных групп вследствие наложения кинетической кривой эндотермического процесса W_3 на кинетические зависимости экзотермических процессов W_1 и W_2, в результате чего мы наблюдаем резкое уменьшение скорости тепловыделения и кажущийся конец реакции.

Если предположить, что эндотермический процесс на глубоких степенях превращения в ходе реакции отверждения обусловлен появлением жесткости в надмолекулярной структуре, конформационные изменения которой в процессе достраивания требуют дополнительной энергии, то с увеличением температуры отверждения доля реакции W_3 должна уменьшаться, и при проведении отверждения при температуре близкой, но еще не равной температуре стеклования, эндотермический процесс не должен наблюдаться. Действительно, как видно из рис. 5, в этом случае дополнительное поглощение тепла в экзотермической реакции отсутствует, и реакция идет практически до конца. Термограмма сканирования образца, полученного при 100°С, также свидетельствует о завершенности реакции (рис. 6). Следует отметить, что на тепловые эффекты реакции раскрытия эпоксидного кольца практически не влияет температура реакции [10], тогда как эндотермический эффект в ходе реакции уменьшается при повышении температуры реакции и полностью исчезает при температуре, близкой 100°С. Эндотермический эффект уменьшается также и с увеличением доли амина в реакции. Так например, дополнительное поглощение тепла составляет 6.9 и 8.6 ккал/моль в реакциях с А/Э = 1.2 и 1.6 соответственно.

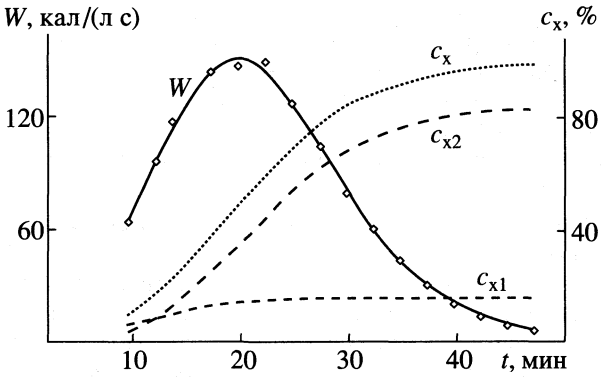


Рис. 5. Результаты компьютерного расчета кинетической кривой реакции при 100°С стехиометрической смеси диглицидилового эфира резорцина с *м*-фенилендиамином.

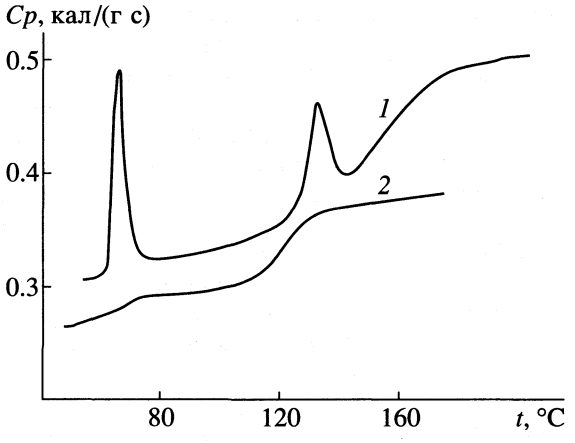


Рис. 6. Зависимости теплоемкости от температуры образца, полученного отверждением при 100°С стехиометрической смеси диглицидилового эфира с *м*-фенилендиамином: *1* – при первом сканировании, *2* – при втором.

Концепция "химического замораживания" предполагает независимость $T_{стекл}$ от доли полимера в конечном продукте реакции [2]. Подобную закономерность мы обнаружили ранее при разработке способа определения степени превращения в процессе реакции отверждения методом парамагнитного зонда [11], который основан на изменении интенсивности вращательного движения парамагнитной частицы, предварительно растворенной в эпоксиде. Кинетические кривые реакции получали в виде зависимостей определяемого из спектров ЭПР параметра τ_c, предельные значения которого находятся в строгой зависимости от соотношения реагентов [9]. Однако оказалось, что такая зависимость отсутствует при избыточном содержании амина в смеси, т.е. увеличение доли амина в реакционной смеси не влияет на предельное значение τ_c^{∞} кинетической кривой. Причина

этого – особенность парамагнитного зонда, который не растворяется в амине, используемом в реакции. А поскольку избыток этого амина не растворяется в образующемся в ходе реакции полимере, создается видимость, что реакция завершается при достижении определенного значения τ_c, независимо от соотношения реагентов в реакционной смеси. С аналогичным явлением мы сталкиваемся при использовании метода кинетической калориметрии при изучении реакции отверждения, когда одновременное протекание эндо- и экзотермического процессов может создавать видимость завершения реакции по выходу кинетической кривой на нулевую линию.

При изучении процесса изотермического сшивания методом крутильного маятника с торзионом, сплетенным из нитей стекловолокна было показано, что начало эндотермического процесса совпадает с застекловыванием реагирующей смеси [12]. Как мы уже отмечали в начале работы, при описании подобной реакции обычно исходят из представления о поведении реагирующих частиц, свойственном охлаждению системы, тогда как к появлению на зависимостях теплоемкости от температуры характерного эндотермического пика приводит лишь нагревание отожженного стекла [13]. Поэтому мы считаем, что в процессе реакции отверждения расплава реагентов картина формирования надмолекулярной структуры, наоборот, более близка к поведению стеклообразного образца при его нагревании до температурного интервала перехода в жидкоподобное состояние, так как процесс охлаждения вязкой жидкости не сопровождается тепловым эффектом. Это означает, что механизм формирования надмолекулярной структуры в ходе реакции отверждения должен включать элементы, свойственные картине перехода стеклообразного тела в жидкоподобное состояние, а не наоборот, процессу затвердевания.

Как следует из анализа кинетических кривых, образование более "густосшитой" структуры в процессе реакции ведет к увеличению ее жесткости, для преодоления которой реакционной системе требуется дополнительная энергия. Поглощаемое тепло, которое обнаруживается на фоне экзотермической реакции в ходе кинетической обработки (рис. 4), как мы уже отмечали, есть результат увеличения жесткости надмолекулярной структуры. И чем выше температура реакции, тем будет меньше жесткость образующейся структуры, и тем меньше должен быть эндотермический эффект.

Это означает, что конечная степень превращения, получаемая из дифференциальных калориметрических кривых не соответствует реальному концу процесса, так как химическая реакция медленно продолжается. И измерения $T_{стекл}$ полученных таким образом образцов, не вполне отражают свойства сшитого полимера и тем более не позволяют судить об истинных значениях $T_{стекл}$ в конце реакции. Поэтому выводы о жесткой корреляции между температурой реакции и значениями $T_{стекл}$ не имеют физического обоснования, а упрощенное представление о реакции отверждения как о "химическом затвердевании" является результатом некорректной кинетической обработки калориметрических кривых, не учитывающей роли формирующейся в ходе реакции надмолекулярной структуры. С повышением температуры реакции количество теплоты, необходимое для структурных перестроек в надмолекулярной структуре, уменьшается, и в результате опыта мы фиксируем более высокие значения степени превращения реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Винник Р.М., Рознятовский В.А.* // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 11. С. 20.
2. *Sourour S., Kamal M.R.* // Thermochimica Acta. 1976. V. 14. P. 41.
3. *Babayevsky P.G., Gillham J.K.* // J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. P. 2067.
4. *Hatchinson J.M., Ruddy M.* // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 27. P. 319.
5. *Yeh G.S.Y.* // J. Macromol. Sci-Phys. 1972. V. B6. P. 451.
6. *McKenna G.B.* Comprehensive Polymer Science. V. 1. Polymer Properties. Oxford: Pergamon, 1989.
7. *Cole K.C.* // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 3093.
8. *Демидович Б.П., Марон И.А.* Основы вычислительной математики. М.: Наука, 1970.
9. *Бучаченко А.Л., Коварский А.Л., Вассерман А.М.* Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973. С. 34.
10. *Винник Р.М.* // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 4. С. 576.
11. *Винник Р.М.* // Там же. 1987. Т. 6. № 6. С. 846.
12. *Винник Р.М.* // Там же. 1989. Т. 8. № 8. С. 1242.
13. *Мазурин О.В.* // Физика и химия стекла. 1992. Т. 18. № 5. С. 130.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1403–1408

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 546.56-386:541.183.12+541.132.3

ВЛИЯНИЕ СМЕШАННОЙ H^+–Na^+-ФОРМЫ КАРБОКСИЛЬНОГО КАТИОНИТА КБ-2 И pH ВНУТРИ ЗЕРНА ИОНИТА НА СОСТОЯНИЕ ИОНОВ Cu(II) И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Cu(II)-СОДЕРЖАЩИХ ИОНИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2000 г. Е. Г. Ковалева, Л. С. Молочников, И. Н. Липунов

Уральская государственная лесотехническая академия, Екатеринбург

Поступила в редакцию 16.04.99 г.

Изучено состояние ионов Cu(II) в фазе карбоксильного катионообменника КБ-2 × 4 в исходной смешанной H^+–Na^+-форме в зависимости от содержания Na^+-формы, количества сорбированных ионов Cu(II), влагосодержания образца и pH внутри зерна ионита. Установлено определяющее влияние кислотности в фазе ионита на формирование различных по составу комплексов и каталитические свойства ионитных Cu(II)-содержащих катализаторов.

В работах [1, 2] предложен базирующийся на применении ЭПР-спектроскопии метод прямого определения кислотности внутри зерна сшитого полиэлектролита и констант ионизации функциональных групп различных типов катионообменников. Знание истинной кислотности внутри зерна ионита и констант ионизации функциональных групп (наряду с характеристиками равновесного раствора) исключительно важно для исследования процессов комплексообразования ионов металлов с лигандными группами сшитых полиэлектролитов и для оптимизации различных каталитических процессов с участием ионитных металлокомплексов.

Изучению комплексообразования ионов Cu(II) с карбоксильными катионитами посвящено большое число работ (см., например, [3–5]). Однако исследования проводились только на индивидуальных H^+- или Na^+-формах ионитов. В данной работе при помощи метода определения кислотности внутри зерна ионита и метода ЭПР изучены закономерности комплексообразования ионов Cu(II) с карбоксильным катионитом КБ-2 × 4 в смешанной H^+–Na^+-форме с различным содержанием Na^+-формы ($\bar{x}$) (от 10 до 60% от полной обменной емкости (ПОЕ)) и каталитические свойства Cu(II)-содержащих ионитных катализаторов в модельной реакции жидкофазного окисления L-цистеина молекулярным кислородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали карбоксильный катионит КБ-2 × × 4, полученный омылением сополимеров эфиров акриловой кислоты с 4 мас. % дивинилбензола (ДВБ) [6]. Предподготовку образцов исследуемого катионита и определение его физико-химических характеристик осуществляли по известным методикам [7].

Сорбцию ионов Cu(II) проводили на смешанной H^+–Na^+-форме гидратированного карбоксильного катионита КБ-2 × 4 с содержанием Na^+-формы 10, 20, 40 и 60% от величины ПОЕ методом медленной сорбции [8] из водного раствора $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (квалификации "ч. д. а.") при комнатной температуре. В условиях медленной сорбции образуются более упорядоченные медькарбоксилатные структуры, обладающие повышенной стабильностью в окислительных процессах. Содержание меди Cu(II) в фазе ионита $\nu(Cu^{2+})$ определяли по убыли ее концентрации в растворе трилонометрическим методом. Образующиеся комплексы Cu(II) с карбоксильными группами катионита КБ-2 в гидратированной (Г) и воздушно-сухой (ВС) формах исследовали методом ЭПР.

Для определения значений pH внутри исследуемых Cu(II)-содержащих образцов катионита КБ-2 × 4 использовали спиновые pH-зонды – pH-чувствительные нитроксильные радикалы (НР) имидазолинового (R6 и R11 с pK_a = 1.3 и 6.1 соответственно) и имидазолидинового (R9 и R10 с pK_a = 3.0 и 4.7 соответственно) типов [9]. Методика измерения кислотности в фазе сшитого полиэлектролита подробно описана в [2].

Каталитическое окисление L-цистеина молекулярным кислородом осуществляли в присутствии Cu(II)-содержащих образцов ионита КБ-2 × 4 с содержанием Na^+-формы 40 и 60% от величины ПОЕ. Эксперименты проводили в установке, состоящей из двухсекционного реакционного сосуда с полезным объемом 7 мл, укрепленного на встряхивателе, и газометра с ценой деления 0.1 мл. Температуру реакции поддерживали постоянной и равной 40 ± 0.1°C. За ходом реакции следили по

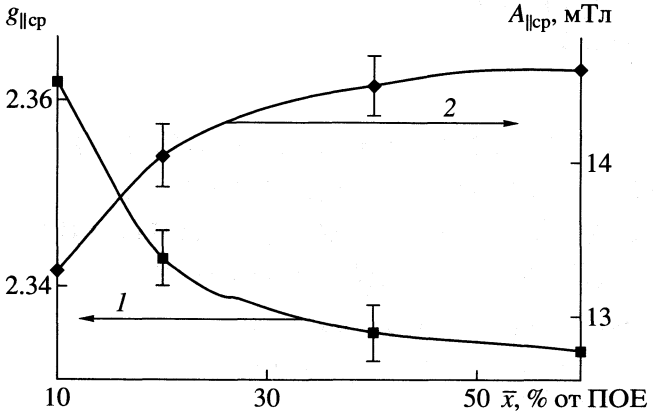


Рис. 1. Зависимости величин $g_{\|ср}$ и $A_{\|ср}$ для неразрешенных сигналов I и II в спектрах ЭПР Cu(II)-содержащих ВС-образцов карбоксильного катионита КБ-2 × 4 в смешанной H^+–Na^+-форме от содержания Na^+-формы ($\bar{x}$).

поглощению кислорода в газометре. По кинетическим кривым расходования кислорода рассчитывали начальные скорости реакции. Продолжительность каждого опыта составляла в среднем 30–40 мин. Каждый опыт повторяли не менее 2 раз на воспроизводимость. Измерения pH реакционных растворов до и после опытов осуществляли на pH-метре, а pH внутри зерна ионита – с помощью стабильных НР.

Спектры ЭПР НР и комплексов Cu(II) в исследуемых образцах регистрировали на радиоспектрометре ЭПР ПС 100.X (Беларусь) в трехсантиметровом диапазоне длин волн при комнатной температуре. Обработку и анализ спектров ЭПР осуществляли с использованием специальных программ прикладного программного обеспечения спектрометра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При самых малых содержаниях сорбированной меди $\nu(Cu^{2+})$ во всех исследуемых образцах в Г- и ВС-формах (далее называемых Г- и ВС-образцами) наблюдаются только анизотропные спектры ЭПР меди, характерные для моноядерных медных комплексов в кристаллических полях симметрии D_{4h}. Они представляют собой суперпозицию двух сигналов I и II, соответствующих двум типам комплексов с двумя (А) и четырьмя (Б) карбоксильными группами в экваториальной плоскости иона-комплексообразователя. Комплексы А ранее были обнаружены в H^+-форме карбоксильных катионитов [3–5], а комплексы Б – в их Na^+-форме [10]. Известно, что катионит в H^+-форме имеет глобулярную структуру полимерных цепей, а в Na^+-форме реализуется фибриллярная структура [11]. Поэтому формирование двух типов комплексов в исследуемых ионитах указывает на существование в них смешанной фибриллярно-глобулярной структуры.

В образцах с содержанием Na^+-формы $\bar{x} = 10\%$ от ПОЕ формируется преобладающее количество комплексов А, а в образцах с $\bar{x} \geq 40\%$ превалируют комплексы Б. На это указывает соответствующее изменение величин[1] $g_{\|ср}$ и $A_{\|ср}$, характеризующих параметры двух сигналов ЭПР при переходе от образцов с $\bar{x} = 10\%$ к образцам с $\bar{x} = 40$ и 60% (рис. 1). Подобная тенденция не зависит от влагосодержания ионита.

При содержаниях Cu(II) в фазе ионита ~3 и ~1.5% от ПОЕ (~0.2 и ~0.4 ммоль/г ионита) в спектрах ЭПР ВС- и Г-образцов соответственно наряду с анизотропным сигналом появляется почти симметричная линия с усредненным g-фактором, равным 2.15 ± 0.01. Это свидетельствует об образовании в фазе ионита ассоциатов моноядерных комплексов Cu(II) с повышенной локальной концентрацией иона металла [3].

Компьютерное разделение сигналов от ассоциированных и моноядерных центров и изучение зависимостей их количественного соотношения от содержания сорбированной меди(II) позволили исследовать структурные изменения, происходящие в ионите с увеличением сорбируемости. Обнаружено, что на соотношение ассоциат : моноядерный комплекс в фазе ионита оказывает влияет как содержание Na^+-формы, так и влагосодержание образца. При низких значениях $\bar{x}$ (10, 20% от ПОЕ) и $\nu(Cu^{2+})$ <1 ммоль/г ионита) большее количество ассоциатов (по сравнению с моноядерными комплексами Cu(II)) формируется в Г-образцах (рис. 2а), при высоких степенях заполнения ионами Na^+ (40 и 60% от ПОЕ) во всем изученном диапазоне сорбируемости Cu(II) (0.072–2.685 ммоль/г ионита) – в ВС-образцах (рис. 2б, кривые *1–4*). Это связано с различной эффективностью двух способов ассоциирования моноядерных комплексов в указанных образцах, приводящих к возникновению обменных взаимодействий между близкорасположенными комплексами Cu(II) и, в результате этого, к усреднению сверхтонкой структуры (СТС) спектра.

Сближение моноядерных комплексов Cu(II) в фазе ионита в случае Г-образцов с низким содержанием Na^+-формы обусловлено увеличением их подвижности, а в случае ВС-образцов с высоким значением $\bar{x}$ – ростом концентрации Cu(II) в крупных порах (концентрационный способ). Существование разных способов ассоциирования в образцах, отличающихся содержанием Na^+-формы, связано с разным характером заполнения

[1] Указанные величины определялись из суперпозиционных неразрешенных спектров ЭПР Cu(II) в ВС-образцах.

зерна ионита ионами Cu(II) вследствие различий в структурной организации катионита КБ-2. Заполнение зерна ионита ионами Cu(II) в образцах с $\bar{x}$ = 10 и 20% от ПОЕ происходит равномерно, в то время как в преимущественно Na^+-форме смолы (40 и 60% от ПОЕ) зона сорбции перемещается от периферии к центру зерна по мере роста концентрации сорбированного металла [11].

При определенных величинах $\nu(Cu^{2+})$, различных для образцов, отличающихся содержанием Na^+-формы, в фазе ионита образуются двуядерные комплексы меди(II) (рис. 3), на формирование которых в фазе ионита указывают характерные сигналы ЭПР [5]. Для всех исследованных образцов установлено, что чем меньше степень ионизации функциональных групп карбоксильного катионита, т.е. чем ближе он к чисто водородной форме (чем меньше $\bar{x}$), тем при меньших содержаниях сорбированной меди(II) появляются и в большем диапазоне ее содержаний существуют двуядерные комплексы меди(II). Это связано с увеличением количества карбоксильных групп, ассоциированных за счет сильных водородных связей между функциональными группировками, которые расположены в матрице КБ-2 по отношению друг к другу по типу "голова к голове".

При высоких содержаниях сорбированной меди(II) (например, выше 1.4 ммоль/г ионита в случае образцов с $\bar{x}$ = 40% от ПОЕ) обнаруживается несоответствие сорбционных и спектроскопических данных. Оно указывает на образование соединений меди(II), не дающих спектров ЭПР, количество которых увеличивается с ростом $\nu(Cu^{2+})$ (рис. 2б, кривые *5*, *6*). Такими соединениями являются по большей части карбоксильные мостиковые полиядерные соединения. Они имеют короткие времена спин-решеточной релаксации ($T_1 < 10^{-9}$ с), поэтому и не дают спектров ЭПР [4]. Другими соединениями такого типа могут быть также полиядерные структуры Cu(II) с мостиковыми гидроксильными группами и отдельная фаза нерастворимого гидроксида меди(II) в фазе ионита.

При протекании процессов сорбции и комплексообразования наблюдается изменение кислотности равновесного раствора. Приведенные в [1, 2] результаты исследований позволяют утверждать, что меняется и величина pH внутри зерна ионита, которая может влиять на строение образующихся комплексов металлов. С целью установления взаимосвязи pH среды со структурой формирующихся комплексов Cu(II) в катионите КБ-2 × 4 в H^+–Na^+-форме проведено прямое измерение кислотности внутри зерна ионита, содержащего различные количества Na^+-формы в процессе сорбции им ионов Cu(II). Результаты эксперимента представлены на рис. 3.

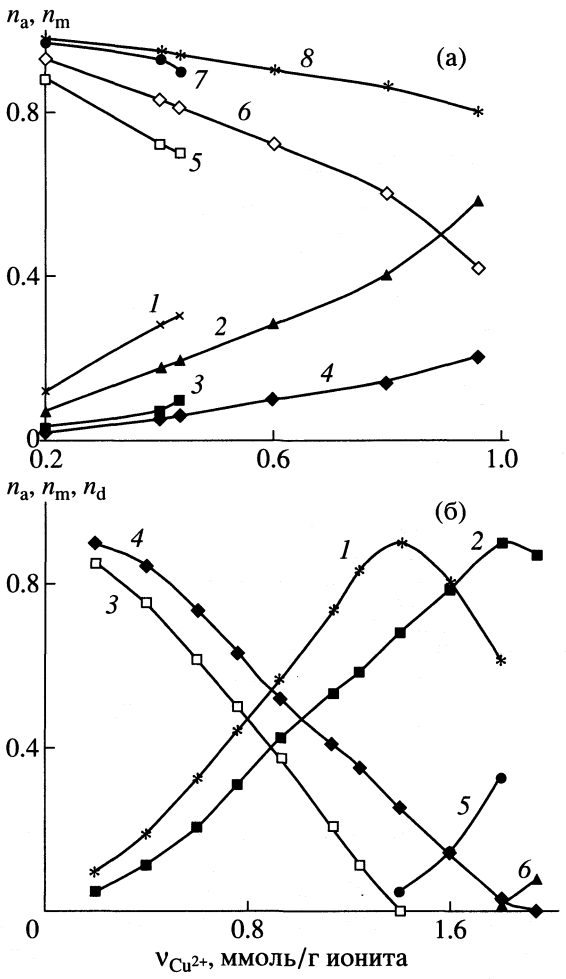


Рис. 2. Зависимости от количества сорбированной Cu(II) доли ассоциатов n_a (а: *1–4*, б: *1*, *2*) и моноядерных комплексов меди(II) n_m (а: *5–8*, б: *3*, *4*), дающих сигнал ЭПР, а также доли меди(II), не дающей сигнала ЭПР n_d (б: *5*, *6*) в ВС- (а: *3*, *4*, *7*, *8*, б: *1*, *3*, *5*) и Г-образцах (а: *1*, *2*, *5*, *6*, б: *2*, *4*, *6*) с $\bar{x}$ = 10 (а: *1*, *3*, *5*, *7*), 20 (а: *2*, *4*, *6*, *8*) и 40% от ПОЕ (б).

Как и ранее в [1, 2], значения pH внутри зерна ионита оказались меньшими, чем в контактирующем с ним растворе. Увеличение содержания Cu(II) в фазе ионита до определенных значений, различающихся для образцов с разным содержанием Na^+-формы (рис. 3, кривые *1–4*), не приводит к изменению кислотности внутри зерна ионита. Значения pH в фазе Cu(II)-содержащих образцов при этом остаются такими же, какие были зарегистрированы при титровании H^+-формы катионита КБ-2 при введении соответственно 10, 20, 40 и 60% NaOH от ПОЕ [2]. Следовательно, в виде горизонтального участка проявляются буферные свойства исследуемого катионита. Здесь можно провести аналогию с хорошо известными ацетатными буферами. Буферная емкость существенно возрастает с ростом доли депротониро-

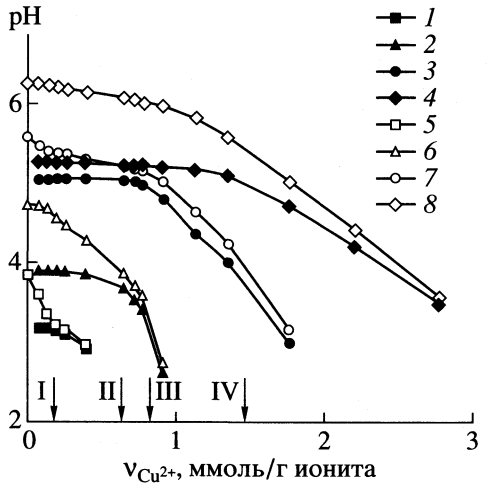


Рис. 3. Зависимость pH внутри зерна ионита (*1–4*) и pH внешнего раствора (*5–8*) от количества сорбированной меди(II) в Г-образцах катионита КБ-2 × 4 с различным содержанием Na^+-формы: *1*, *5* – 10, *2*, *6* – 20, *3*, *7* – 40, *4*, *8* – 60% от ПОЕ. Стрелками с римскими цифрами I, II, III, IV показаны значения $\nu(Cu^{2+})$, при которых зарегистрировано появление сигнала от двуядерных комплексов Cu(II) в спектрах ЭПР образцов с содержанием Na^+-формы 10, 20, 40 и 60% от ПОЕ соответственно.

ванных группировок (α). Ее величина, определенная в условиях эксперимента, приведена в таблице. Значения α были получены в результате подстановки экспериментально установленных с помощью pH-зондов значений pH внутри зерна ионита в формулу

$$pH = pK_a - m\lg[\alpha(1-\alpha)],$$

где $m = 1$. Для образцов с $\bar{x}$ = 10 и 20% от ПОЕ они оказались значительно меньше исходных величин.

Установлено, что во всех образцах в интервале содержаний сорбированной меди(II), где зарегистрированы неизменные значения pH внутри зерна ионита, формируются только моноядерные комплексы меди(II) А и Б и их ассоциаты. Этот интервал расширяется с увеличением доли депротонированных функциональных групп в смешанной форме ионита. При этом большее количество комплексов А формировалось в диапазоне "внутренних" pH 3.13–3.90 (образцы с $\bar{x}$ = 10 и 20% от ПОЕ, рис. 3, кривые *1*, *3*), а комплексов Б – при значениях pH > 4.95 (образцы с $\bar{x} \geq 40\%$, рис. 3, кривые *3*, *4*). Буферные свойства смешанной H^+–Na^+-формы исследуемого катионита, проявляющиеся в постоянстве значений "внутренних" pH, создают условия для непрерывной ионизации функциональных групп в процессе сорбции ионов Cu(II) и тем самым оказывают определяющее влияние на формирование моноядерных комплексов и ассоциатов.

Характеристики Cu(II)-содержащих Г-образцов карбоксильного катионита КБ-2 × 4 с различным содержанием Na^+-формы ($\bar{x}$)

Серия	$\bar{x}$	Буферная емкость	α
	% от ПОЕ		
1	10	2	1.1
2	20	4	6.0
3	40	11	41.5
4	60	20	57.5

Факт формирования во всех исследованных Cu(II)-содержащих образцах катионита КБ-2 × 4 при $\nu(Cu^{2+}) < 5\%$ от ПОЕ двух типов моноядерных комплексов меди(II) свидетельствует о том, что во взаимодействие с Cu(II) первоначально вступают как его депротонированные, так и протонированные функциональные группы, причем в образцах с $\bar{x} \geq 40\%$ от ПОЕ в комплексообразовании с ионами Cu(II) участвует гораздо большее количество депротонированных функциональных групп, чем в образцах с низким значением $\bar{x}$ (10 и 20% от ПОЕ). Поэтому в последних было зарегистрировано значительно большее количество ионов H^+, вытесненное ионами Cu(II) и более резкое снижение pH равновесного раствора с ростом содержания ионов меди(II) в фазе ионита, чем в первых (рис. 3, кривые *5–8*). При этом внутри катионита вследствие его буферных свойств значения pH остаются неизменными. Следовательно, буферные свойства проявляются только внутри зерен ионита и не распространяются на контактирующий с ним раствор. Хотя какое-то равновесие с раствором, конечно, устанавливается, что и проявляется в монотонном повышении его кислотности. В связи с этим можно сделать предположение некоторых исследователей [12, 13] о том, что введение буферной смеси во внешний раствор в ходе сорбции ионов металлов, не будет обеспечивать требуемого и неизменного значения pH внутри исследуемого сорбента.

По мере исчерпания буферной емкости образцов с увеличением $\nu(Cu^{2+})$ начинается преимущественное вовлечение в комплексообразование функциональных групп в протонированной форме, что приводит к высвобождению значительного количества ионов H^+. При этом наряду с дальнейшим понижением pH равновесного раствора также происходит понижение pH внутри зерна ионита и практически полное прекращение процесса сорбции. Существенный вклад в снижение величины по исчерпанию буферной емкости вносит также гидролиз Cu^{2+}–H^+-форм катионита, который создает благоприятные условия для кластерообразования. В указанном интервале содер-

жаний Cu(II) в фазе ионита было обнаружено появление двуядерных комплексов и полиядерных соединений Cu(II) в результате перестройки моноядерных комплексов и ассоциатов. При этом значение $\nu(Cu^{2+})$, соответствующее началу появления двуядерных комплексов определялось содержанием Na^+-формы и было выше для образцов с бóльшим значением $\bar{x}$.

Закономерности комплексообразования Cu(II) с катионитом КБ-2 × 4, установленные методами ЭПР и спинового pH-зонда, были положены в основу изучения взаимосвязи каталитической активности Cu(II)-содержащих катионитов с содержанием Na^+-формы 40 и 60% от ПОЕ в реакции жидкофазного окисления L-цистеина молекулярным кислородом. Известно [14], что ионитные комплексы Cu(II) проявляют высокую каталитическую активность в процессах жидкофазного окисления сернистых соединений молекулярным кислородом. Нами обнаружено, что наибольшую удельную каталитическую активность[2] $W_{уд}$ в этой реакции проявляют моноядерные комплексы Cu(II) в образцах с незначительным ее содержанием, наиболее эффективно участвующие в переносе электронов в процессе взаимодействия с субстратом, а наибольшая суммарная каталитическая активность W_Σ характерна для образцов с почти равной долей моноядерных комплексов и ассоциатов и максимальным относительным количеством моноядерных комплексов N_m (рис. 2б, 4а, 4б).

Увеличение доли ассоциатов в образцах с $\nu(Cu^{2+}) > \sim 1$ ммоль/г ионита (рис. 2б, кривые *1* и *2*) приводит к понижению W_Σ (рис. 4а). Это связано с недоступностью ионов Cu(II), локализованных внутри ассоциатов, для контакта с субстратом и тем самым исключением их из катализа. Как видно из рис. 2б, при концентрациях сорбированных ионов Cu(II), например, выше 1.7 ммоль/г ионита для образцов с $\bar{x}$ = 40% от ПОЕ в фазе катионита начинают формироваться соединения Cu(II), не дающие спектров ЭПР. Увеличение каталитической активности образцов с $\nu(Cu^{2+}) > 2.4$ ммоль/г ионита (рис. 4а, кривые *3* и *4*), вероятно, связано с появлением в них ассоциатов с сильным обменным взаимодействием. Повышенная каталитическая активность подобных структур по сравнению с обычными ассоциатами объясняется формированием мостиковых связей между ионами Cu(II), участвующими в транспорте электронов.

Обнаружено увеличение каталитической активности медного катализатора с ростом pH среды. Наши измерения pH внутри зерна ионита дали на ~1 ед. pH меньшие значения, чем в реакционном растворе. При этом в образцах с $\bar{x}$ = 40% от ПОЕ значения pH оказались ниже, чем в образцах с $\bar{x}$ = 60%. Поэтому последние образцы проявляли наибольшую каталитическую активность в изучаемом окислительном процессе (рис. 4а).

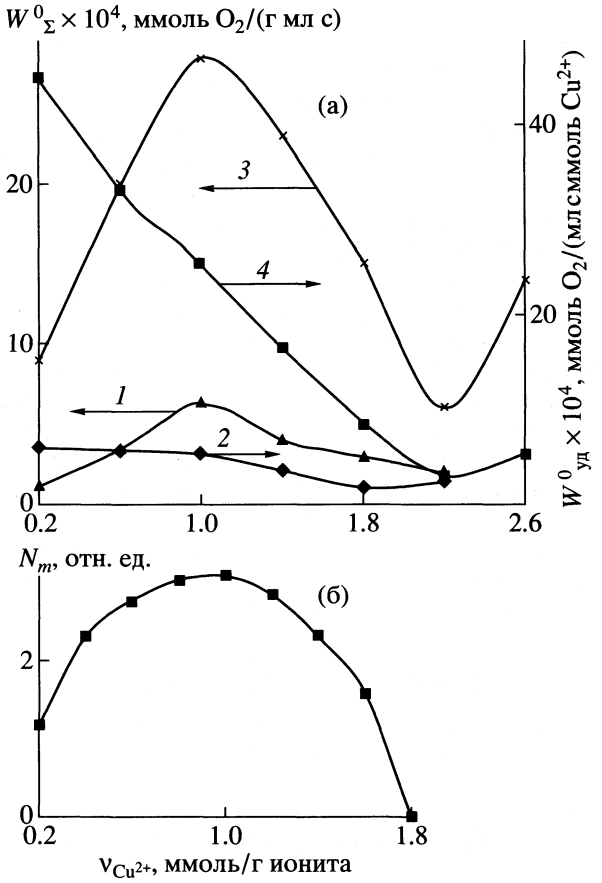


Рис. 4. Зависимости от количества сорбированной Cu(II) начальных скоростей расходования молекулярного O_2 при окислении 0.1 М раствора L-цистеина на Cu(II)-содержащих ионитных катализаторах (Г-образцах с $\bar{x}$ = 40 (*1*, *2*) и 60% от ПОЕ (*3*, *4*); W^0_Σ – суммарные скорости, $W^0_{уд}$ – удельные скорости; $m_{кат}$ = = 0.05 г, $V_{р\text{-}ра}$ = 5 мл, T = 313 K) и относительного количества моноядерных комплексов Cu(II) в Г-образцах с $\bar{x}$ = 40% от ПОЕ ($N_m = N/N_{эт}$, где N и $N_{эт}$ – количество моноядерных комплексов Cu(II) в исследуемом образце и эталоне соответственно).

В ходе каталитических испытаний нами наблюдалось увеличение каталитической активности Cu(II)-содержащих ионитов в серии повторных опытов со стабилизацией в четвертом опыте. Эффект разработки мы связываем с вовлечением в комплексообразование с Cu(II) цистина.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в фазе карбоксильного катионита КБ-2 × 4 в смешанной H^+–Na^+-форме в зависимо-

[2] Каталитическая активность образцов определялась по удельным ($W^0_{уд}$) и суммарным (W^0_Σ) начальным скоростям расходования O_2.

сти от содержания сорбированных ионов Cu(II) формируются моноядерные комплексы двух типов, ассоциаты моноядерных комплексов, а также дву- и полиядерные соединения. При этом на количественное соотношение ассоциатов и моноядерных комплексов Cu(II) оказывают влияние как содержание Na^+-формы, так и влагосодержание ионита. Кислотность внутри зерна ионита оказывает определяющее влияние на сорбируемость ионов Cu(II) и, тем самым, на формирование в его фазе моноядерных медных комплексов, их ассоциатов, а также на перестройку их в дву- и полиядерные соединения. Cu(II)-содержащий катионит КБ-2 в смешанной H^+–Na^+-форме обладает устойчивым каталитическим эффектом. Наибольшую каталитическую активность проявляют моноядерные комплексы Cu(II). Каталитическая активность ионитного медного катализатора зависит от pH; значение pH следует контролировать внутри зерна ионита, а не в контактирующем с ним реакционном растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Molochnikov L.S., Kovalyova E.G., Grigor'ev I.A. et al.* // Metal-Containing Polymeric Materials. N.Y.: Plenum Press, 1996. P. 395.
2. *Молочников Л.С., Ковалева Е.Г., Липунов И.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2091.
3. *Вишневская Г.П., Сафин Р.Ш., Козырев Б.М. и др.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 2. С. 371.
4. *Вишневская Г.П., Сафин Р.Ш., Радионов Б.К.* // Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29Б. № 4. С. 247.
5. *Vishnevskaja G.P., Saphin R.Sh., Molotchnikov L.S. et al.* // Mol. Phys. 1977. V. 34. № 5. P. 1329.
6. *Казанцев Е.И., Пахолков В.С., Кокошко З.Ю. и др.* Ионообменные материалы, их синтез и свойства. Свердловск: Изд. УПИ им. С.М. Кирова, 1969. 149 с.
7. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 288 с.
8. *Жиленко М.П., Руденко А.П.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1995. Т. 36. № 3. С. 271.
9. *Khramtsov V.V., Weiner L.M., Grigor'ev I.A. et al.* // J. Magnetic Res. 1985. V. 61. P. 397.
10. *Фунг Ти Ши, Астанина А.Н., Быстров Т.С. и др.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 7. С. 1818.
11. *Эфендиев А.А., Шахтахтинская А.Т.* // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20А. № 2. С. 314.
12. *Лейкин Ю.А., Ротайчак В.* // Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1971. Т. 3. С. 86.
13. *Hoorn H.J.* Synthesis and properties of selective chelating ion exchangers based on glycidyl methacrylate copolymers: D. Ph. Thesis. Leiden, 1996. 144 p.
14. *Копылова В.Д., Астанина А.Н.* Ионитные комплексы в катализе. М.: Химия, 1987. 196 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1409–1411

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124+541.49+542.938+546.3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОВМЕСТНОГО ГИДРОЛИЗА ИОНОВ Fe^{3+} И M^{2+} (M^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+})

© 2000 г. М. Н. Копылович, Н. А. Ипонова, А. К. Баев, А. М. Кириллов

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 11.05.99 г.

Установлены кинетические и термодинамические параметры совместного гидролиза в системах Fe^{3+}–M^{2+}–NO_3^-–H_2O (M = Co, Ni, Cu, Zn). Получены константы гидролиза и энергии активации процессов образования полиядерных гидроксокомплексов. Обосновано, что доминирующее влияние на образование гидроксокомплексов ионов металлов в изученных системах оказывает гидролиз железа(III).

Несмотря на относительную изученность гидролитической полимеризации ионов Fe^{3+} [1], M^{2+} (M = Co, Ni, Cu, Zn) [2, 3] и Fe^{3+}–M^{2+} [4–6] в литературе практически отсутствуют физико-химические параметры совместного гидролиза указанных ионов металлов. В то же время такая информация представляет интерес для изучения сорбции ионов металлов природными объектами, накопления сложных гидролитических форм в донных отложениях, разработки ряда технологических процессов с участием гидролизующихся ионов металлов. Данная работа является продолжением наших исследований [7, 8] в плане получения количественных термодинамических и кинетических характеристик совместного гидролиза ионов металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Потенциометрическое титрование и изучение кинетики гидролиза ионов металлов проводили при термостатировании (±0.1 K) на pH-метре–милливольтметре pH-150. В качестве измерительного электрода использовали стеклянный марки ЭСЛ-15-11, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный марки ЭВЛ-1М4, погрешность измерений pH составила ±0.02 единицы. Растворы готовили по методике, описанной в [7].

Потенциометрическое изучение кинетики проводили при мольном отношении катионов металлов 1 : 1, суммарная концентрация ионов металлов составляла 0.01 моль/л. Соотношение α-$[OH^-]/[M^{n+}]$ для систем Fe^{3+}–M^{2+}–NO_3^-–H_2O выбрали равным 2.0, так как при этом содержание полиядерных форм достаточно велико [8], а переход их в состав новой фазы еще не происходит.

Потенциометрическое титрование проводили следующим образом. Из бюретки с ценой деления 0.02 мл вводили 0.2 M раствор NaOH. Значение pH измеряли, когда его изменение составляло менее 0.01 ед. за 1 мин. Для получения сопоставимых результатов и упрощения интерпретации кривых титрования добавляемый объем NaOH переводили в мольное отношение α-$[OH^-]/[M^{n+}]$. При частичной нейтрализации свободной кислоты мольное отношение α обозначали знаком "минус".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим полученную по данным потенциометрического титрования зависимость pH = $= f([OH^-]/[M^{n+}])$ для растворов Fe^{3+}–Co^{2+} (рис. 1). В случае титрования нитратного раствора Fe(III) (кривая *1*) наблюдаются два скачка титрования. Первый скачок, растянутый в интервале α от 0.0 до 1.0 с точкой перегиба в районе $\alpha = 0.5$, соответствует нейтрализации свободной HNO_3 и образованию моногидроксокомплексов железа(III) [8], второй – в интервале α от 1.9 до 2.3 отвечает образованию новой фазы гидроксида железа(III). На кривой титрования раствора, содержащего 100% Co^{2+} (кривая *2*), также наблюдаются два скачка, первый из которых соответствует нейтрализации свободной кислоты, а второй при $\alpha \simeq 2.0$ – выпадению осадка $Co(OH)_2$ [3]. На интегральной кривой титрования системы 50% Fe^{3+}–50% Co^{2+} (кривая *3*) наблюдаются три скачка титрования. Очевидно, первый связан с нейтрализацией свободной кислоты и образованием моногидроксокомплексов железа(III) в растворе. Аква- и гидроксокомплексы ионов металлов являются сопряженными кислотами и основаниями, поэтому плато на интегральной кривой в интервале α = = 0.3–0.8 и pH 3.10–3.30 связано с буферным пове-

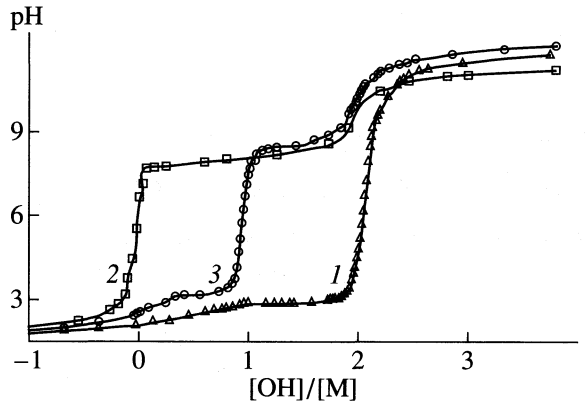


Рис. 1. Интегральные кривые потенциометрического титрования систем Fe^{3+}–NO_3^-–H_2O (*1*), Co^{2+}–NO_3^-–H_2O (*2*) и Fe^{3+}–Co^{2+}–NO_3^-–H_2O (*3*).

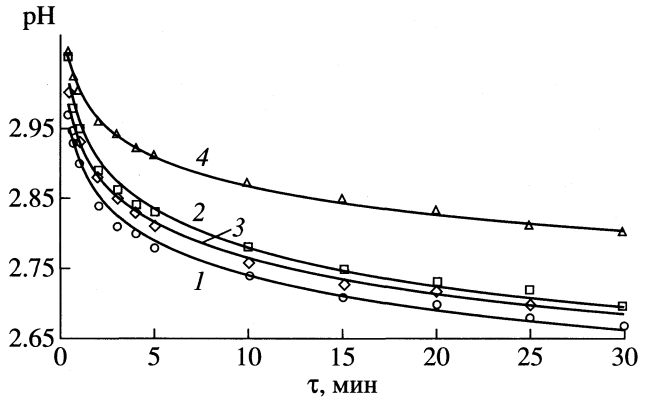


Рис. 2. Зависимости pH от τ для нитратных растворов Fe^{3+}–M^{2+}, M = Co (*1*), Ni (*2*), Cu (*3*) и Zn (*4*).

дением системы в основном за счет моногидроксокомплексов Fe^{3+} [8]:

$$Fe(H_2O)_6^{3+} + nOH^- \rightleftharpoons \rightleftharpoons Fe(H_2O)_{6-n}(OH)_n^{(3-n)+} + nH_2O. \quad (1)$$

При α = 0.85 и pH 3.40 начинается второй скачок титрования с точкой эквивалентности при α = 0.95 и pH 5.90. Плато в области pH 8.3–8.7, очевидно, обусловлено буферным действием акваионов кобальта(II), схема которого имеет следующий вид [3]:

$$nCo(H_2O)_6^{2+} + nOH^- \rightleftharpoons \rightleftharpoons [Co(H_2O)_5(OH)]_n^{n+} + nH_2O. \quad (2)$$

Образование гидроксополимеров железа начинается со стадии образования гидроксодимеров $[Fe(OH)_2Fe]^{4+}$ [2]. В таких димерах α = 1, что соответствует точке эквивалентности на втором скачке (кривая *3*). С учетом того, что при значениях pH, соответствующих этому скачку, гидролиз Co^{2+} не происходит, можно утверждать, что второй скачок на кривой титрования системы 50% Fe^{3+}–50% Co^{2+} связан с образованием гомополиядерных гидроксокомплексов железа(III). При значениях pH, соответствующих третьему скачку титрования, в системе присутствуют только аква- и гидроксоионы кобальта(II) [8], следовательно, скачок титрования связан с выпадением в осадок полиядерных частиц кобальта. Подобный вид имеют кривые титрования совместных систем Fe^{3+}–Ni^{2+}, Fe^{3+}–Cu^{2+}, Fe^{3+}–Zn^{2+}.

Как уже указывалось, плато на интегральных кривых титрования отвечает буферному поведению системы. Тогда из формулы для расчета буферных смесей pH = pK – lg($c_{к\text{-}ты}/c_{осн}$), приняв $c_{к\text{-}ты} = c_{осн}$, что соответствует середине пологого участка на кривой титрования, можно оценить интегральные константы процессов (1) и (2) как $K = 10^{-pH}$. Тогда pK_1 соответствует образованию гидроксокомплексов железа(III) в растворе, pK_2 – образованию гидроксокомплексов M(II). Рассчитанные подобным образом константы приведены в табл. 1. В системах Fe^{3+}–M^{2+} абсолютные значения pK_1 близки и соответствуют величинам pK для гидролиза железа(III), что подтверждает сделанный ранее вывод о доминировании в данной области pH гидролиза железа (1). В то же время тот факт, что величина pK двойных систем не совпадает с pK раствора железа(III), свидетельствует о вовлечении двухзарядных ионов металлов в процесс гидролиза ионов Fe^{3+}, причем наибольшее взаимодействие должно быть в случае ионов Co^{2+}, что подтверждается данными [5]. Значения pK_2 в системах Fe^{3+}–M^{2+}–NO_3^-–H_2O в пределах погрешности совпадают с pK_2 в нитратных системах, содержащих только ионы M^{2+}. Следовательно, в двойных системах при соответствующих значениях α и pH практически отсутствует взаимодействие между разноименными ионами металлов и протекает гомополиядерный гидролиз двухзарядных катионов 3*d*-металлов.

Таблица 1. Интегральные константы гидролиза ионов металлов

M	pK_2	pK_1	pK_2
	M^{2+}	Fe^{3+}–M^{2+}	
Co	8.44	3.18	8.50
Ni	8.33	3.15	8.35
Cu	6.00	3.12	5.99
Zn	7.30	3.14	7.33

Примечание. Для Fe^{3+} значение pK_1 = 2.90.

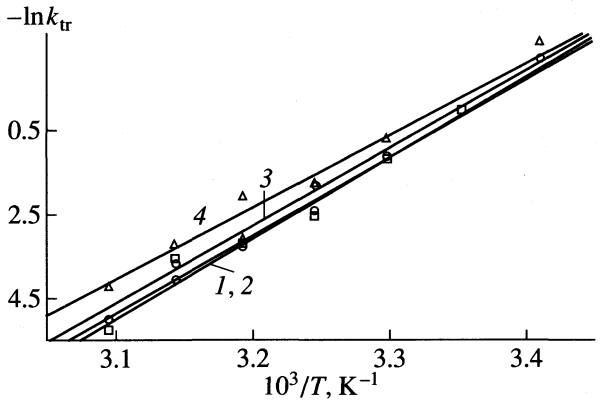


Рис. 3. Зависимости логарифма коэффициентов трансформации для растворов нитратов Fe^{3+}–M^{2+} от обратной температуры; *1–4* – см. рис. 2.

Кинетические зависимости pH = $f(\tau)$ для систем Fe^{3+}–M^{2+}–NO_3^-–H_2O (рис. 2) подобны, причем с течением времени значение pH монотонно смещается в кислую область вследствие полимеризации образующихся в результате депротонирования моноядерных гидроксокомплексов [9]. Однотипное поведение систем доказывает, что во всех случаях определяющим процессом при изучаемых значениях α и pH является образование полиядерных гидроксокомплексов железа(III).

Для расчета энергий активации процессов совместного гидролиза ионов Fe^{3+} и M^{2+} при помощи коэффициентов трансформации [10] измерили изменение pH в зависимости от времени при различных температурах. Проведя расчет коэффициентов трансформации и используя зависимость логарифма коэффициентов трансформации от обратной температуры (рис. 3) по тангенсу угла наклона прямой $\ln(k_{tr}) = f(T^{-1})$ рассчитали значения энергий активации, приведенные в табл. 2. Как показывает сравнение полученных энергий активации в системах Fe^{3+}–M^{2+}–NO_3^-–H_2O (табл. 2), в пределах погрешности они совпадают, что свидетельствует об однотипности кинетического поведения рассмотренных систем. Тот факт, что величины E_a совместного гидролиза ионов Fe^{3+} и M^{2+} близки к аддитивным энергиям активации гидролиза ионов Fe^{3+} и Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} [9] подтверждает отсутствие значительного взаимодействия рассмотренных ионов металлов и свидетельствует о доминирующем влиянии железа(III) на гидролиз в совместных системах.

Таблица 2. Энергии активации полиядерного гидролиза ионов металлов (кДж/моль)

Система	$[OH^-]/[M^{n+}]$	E_a
Fe^{3+}–Co^{2+}	2.0	160.0 ± 4.8
Fe^{3+}–Ni^{2+}	2.0	155.5 ± 14.0
Fe^{3+}–Cu^{2+}	2.0	153.9 ± 6.8
Fe^{3+}–Zn^{2+}	2.0	141.8 ± 8.2
Fe^{3+}, Co^{2+}	3.0, 1.0	165.0*
Fe^{3+}, Ni^{2+}	3.0, 1.0	154.0*
Fe^{3+}, Cu^{2+}	3.0, 1.0	135.0*

*Аддитивные значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пыхтеев О.Ю.* Гидролитическая полимеризация ионов железа(III): Автореферат дис. ... канд. хим. наук. С.-Пб., 1997. 18 с.
2. *Бурков К.А.* Полиядерные гидроксокомплексы ионов металлов в разбавленных растворах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Л., 1983. 32 с.
3. *Копылович М.Н., Баев А.К., Черник А.А.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 10. С. 1751.
4. *Bolzan J., Arvia A.* // Electrochem. acta. 1963. V. 8. P. 375.
5. *Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Ступко Т.В.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 11. С. 1797.
6. *Пашков Г.Л., Николаева Р.Б., Сайкова С.В.* // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 9. С. 1441.
7. *Копылович М.Н., Баев А.К.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 10. С. 1757.
8. *Копылович М.Н., Радион Е.В., Баев А.К.* // Там же. 1995. Т. 40. № 6. С. 1037.
9. *Копылович М.Н.* Кинетика образования гомополи- и гетероядерных гидроксокомплексов алюминия(III) с трех- и двухзарядными ионами 3*d*-металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1998. 19 с.
10. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1969. С. 51.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1412–1416

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124/128.3:541.64+542.943.7+546.74

РОЛЬ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ В АКТИВАЦИИ Ni(II)-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СУЛЬФИД-АНИОНА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

© 2000 г. М. П. Жиленко, Ю. Е. Папина, А. П. Руденко

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

Поступила в редакцию 12.05.99 г.

Показано, что при окислении сульфид-аниона кислородом в присутствии Ni(II)-содержащих негидролизованных и гидролизованных гидрогелей и растворов $NiCl_2$ начальная разработка катализаторов с повышением абсолютной каталитической активности (акт/с на одном атоме Ni) на 80–140% имеет место только в случае гелевых катализаторов. Установлено, что на величину эффекта разработки и зависимость его от концентрации активной фазы, а также на стабильность работы катализаторов и их старение большое влияние оказывает размер (объем) ячейки трехмерной сетки полимера, зависящий от предельной набухаемости при синерезисе.

Явление разработки катализаторов (повышение их активности в ходе химической реакции) неоднократно отмечалось в разных процессах на катализаторах разной природы, в том числе на металлполимерных при окислении сульфид-аниона кислородом в водной среде [1–3]. В указанных работах описано образование сульфидной фазы в системе M^{n+}/полимер в ходе этого процесса

$$M^{n+}/\text{полимер} + S^{2-} \longrightarrow M_xS_y/\text{полимер} \qquad (1)$$

и показана возможность формирования разных промежуточных форм сульфидов и оксосульфидов.

Согласно [4], разработку катализаторов можно представить как суммарный результат саморазвития множества элементарных открытых каталитических систем (ЭОКС) в ходе базисного процесса

$$S^{2-} + 2O_2 \longrightarrow \left\{ \underset{K_i}{S^{2-} + 2O_2 \longrightarrow SO_4^{2-}} \right\} \longrightarrow SO_4^{2-}, \qquad (2)$$

где в скобках приведена ЭОКС, динамически существующая как цепочка последовательных каталитических актов на центре катализа K_i. Эта система имеет абсолютную каталитическую активность

$$a, \text{ акт/с} = n/t, \qquad (3)$$

где n – число каталитических актов на одном центре K_i в единицу времени t. При температуре T = = const величина (3) зависит только от природы K_i и базисной реакции. Экспериментально она может быть определена как константа скорости реакции нулевого порядка в условиях избытка субстрата в реакции. В ходе процесса (2) возможны последовательные изменения природы K_i

$$K_0 \longrightarrow K_1 \longrightarrow K_2 \longrightarrow \ldots \longrightarrow K_q, \qquad (4)$$

с которыми адекватно связаны изменения a_i:

$$a_0 \longrightarrow a_1 \longrightarrow a_3 \longrightarrow \ldots \longrightarrow a_q, \qquad (5)$$

характеризующие саморазработку K_i (4) и саморазвитие ЭОКС в целом в ходе процесса (2).

Очевидно, что эффект разработки катализатора в макросистеме будет наблюдаться только в случае появления индивидуальных центров катализа K_i с такой высокой абсолютной активностью и в таком количестве, что в сумме они перекроют возможное уменьшение и (или) полную потерю активности других центров. Поэтому наблюдаемая в опыте разработка свидетельствует в пользу реального образования высокоактивных центров катализа K_i в цепях (4).

Появление таких высокоактивных центров может быть связано с сульфидированием активной фазы катализатора (1), в ходе которого возможно образование разных стехиометрических и нестехиометрических, моноядерных и полиядерных молекул сульфидов и оксосульфидов. Направление дальнейших изменений природы K_i можно предположить, исходя из рекристаллизации сульфидной фазы в ходе катализа, движущая сила и направленность изменений которой определяется принципом минимума поверхностной энергии по Гиббсу–Кюри. В ходе рекристаллизации будет иметь место тенденция к постепенной кристаллизации аморфной фазы и укрупнению кристаллитов, а также к переходу рыхлых и скелетных структур в изометрично развитые кристаллы. Это должно приводить к образованию более ком-

пактных структур и к уменьшению соотношения между количеством атомов на поверхности и в объеме кристаллитов, т.е. к падению активности катализаторов, пропорциональному степени рекристаллизации.

В [1] было показано, что в процессе (2) на медьсодержащих ионитных катализаторах Cu(II)/ЭДЭ-10п с азотсодержащими и гидроксильными группами четко наблюдается период их разработки в течение 1–9 мин опыта в зависимости от $[Cu(II)]_{кат}$. На медьсодержащих ионитах Cu(II)/КБ-4 с карбоксильными группами этот эффект полностью отсутствует.

В связи с этим представляло интерес выяснить, связан ли эффект разработки только с различием функционального покрова или определяется еще и другими особенностями полимерных носителей. Удобными объектами для такого исследования представлялись металлполимерные катализаторы на основе слабосшитых высоконабухающих полимеров: полиакриламидного гидрогеля (ПААГ) с азотсодержащими группами и его гидролизованного щелочью аналога ПААГ(гидр.), содержащего также и карбоксильные группы. В качестве иона металла был выбран Ni(II), поскольку, как отмечалось в [5], у него отсутствует прочное связывание с обоими полимерами, что должно значительно уменьшать роль функциональных групп катализатора в его разработке. Кроме того, в [5] на примере Ni(II)/ПААГ было изучено влияние $[Ni(II)]_{кат}$ на гидролиз и синерезис полимерной матрицы, которые также могли влиять на разработку катализаторов в процессе (2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования разработки Ni(II)-содержащих катализаторов и проверки ожидаемых эффектов были взяты Ni(II)/ПААГ с разным содержанием активной фазы на негидролизованной (исходной) и гидролизованной матрицах и растворы $NiCl_2$ в воде с тем же содержанием (Ni) в опыте, что и в случае гелевых катализаторов.

Исходный ПААГ со степенью сшивки 2% и набухаемостью q = 22 г H_2O/г полимера синтезировали по методике [5]. Катализаторы Ni(II)/ПААГ готовили пропиткой воздушно-сухого ПААГ водными растворами $NiCl_2$ (10^{-6}–10^{-1} М) при комнатной температуре до полного набухания. Все Ni(II)/ПААГ независимо от [Ni(II)] в сорбционном растворе имели одинаковую набухаемость $q \approx 22$ г раствора/г полимера, что связано с отсутствием синерезиса негидролизованного ПААГ [5].

Предварительно гидролизованные образцы (ПААГ(гидр.)) готовили путем обработки 0.1 М раствором NaOH набухшего в воде ПААГ при комнатной температуре в течение 20 мин. По окончании гидролиза образцы отмывали водой от избытка щелочи до pH 6–7 и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Равновесная набухаемость ПААГ(гидр.) составляла 65 г H_2O/г полимера. Введение ионов Ni(II) в фазу ПААГ(гидр.) проводили как и в случае ПААГ. При этом с ростом [Ni(II)] в сорбционном растворе наблюдалось понижение набухаемости Ni(II)/ПААГ(гидр.) от 65 до 22 г H_2O/г полимера, т.е. до величины, свойственной негидролизованному ПААГ (табл. 1).

Таблица 1. Синерезис ПААГ (гидр.) в растворах $NiCl_2$ различной концентрации при 20°C (q, г раствора/г полимера)

[Ni(II)], М	q
0	65
0.973×10^{-5}	42
0.973×10^{-4}	35
0.93×10^{-3}	24
0.98×10^{-2}	22
0.96×10^{-1}	22

Примечание. Для ПААГ значение q = 22 г раствора/г полимера.

Активность катализаторов исследовали в статической системе в условиях нулевого порядка по S^{2-} и O_2 (при $[O_2]$ = const и в избытке S^{2-}). Двухкамерный термостатированный при 40 ± 0.1°C реактор встряхивали на качалке при частоте >300 $мин^{-1}$, обеспечивающей условия внешней кинетической области. В одну камеру помещали 5 мл 0.1 М водного раствора Na_2S, в другую – 0.2 г равновесно набухшего Ni(II)/ПААГ. В случае гомогенного катализа и в случае Ni(II)/ПААГ(гидр.), имеющих q > 22 г H_2O/г полимера, вводили такое количество катализатора, которое обеспечивало в сопоставимых с Ni(II)/ПААГ опытах одинаковое содержание активной фазы. До начала опыта загруженный реактор продували 10-тикратным объемом кислорода. Начало опыта определялось моментом включения качалки (смешения компонентов). Контроль за ходом реакции осуществляли волюмометрически по расходу кислорода при постоянном давлении с точностью ±0.05 мл.

По кинетическим кривым поглощения O_2 методом графического дифференцирования определяли производительность реактора (общую скорость поглощения O_2 в реакторе, общую каталитическую активность W)

$$W, \text{моль } O_2/\text{с} = \Delta V_{O_2}/\Delta t, \text{мл/мин} = (\Delta V_{O_2}/\Delta t) \times 60 \times 22400. \quad (6)$$

Затем вычисляли удельную каталитическую активность, "атомную" активность по Г.К. Борескову [6]

$$v = W/n,$$

где n – число молей (г-ат.) никеля в опыте, и определяли среднее значение абсолютной каталити-

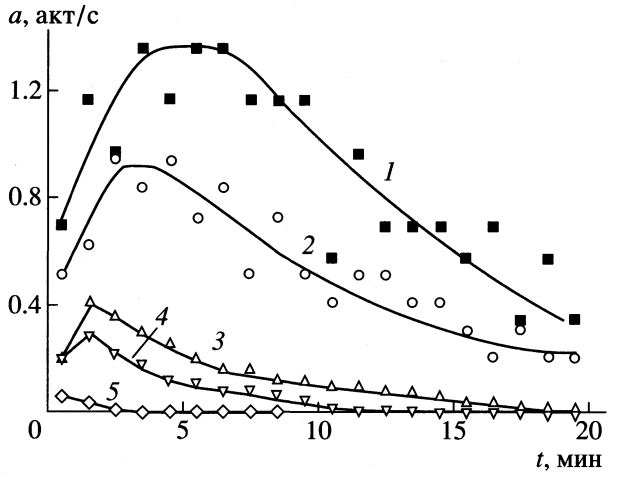


Рис. 1. Изменение абсолютной каталитической активности Ni(II)/ПААГ в ходе окисления 0.1 М раствора Na_2S (5 мл) кислородом при 40°С. Содержание активной фазы в катализаторе: *1* – 0.0956×10^{-6}, *2* – 0.178×10^{-6}, *3* – 0.928×10^{-6}, *4* – 1.84×10^{-6}, *5* – $18.6 \times \times 10^{-6}$ М Ni(II); $m_{кат} = 0.2$ г.

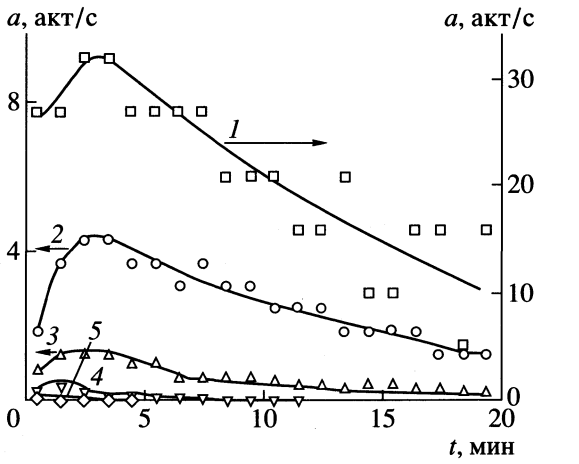


Рис. 2. Изменение абсолютной каталитической активности Ni(II)/ПААГ(гидр.) в ходе окисления 0.1 М раствора Na_2S (5 мл) кислородом при 40°С. Содержание активной фазы в катализаторе: *1* – 0.0035×10^{-6}, *2* – 0.035×10^{-6}, *3* – 0.19×10^{-6}, *4* – 1.88×10^{-6}, *5* – $18.4 \times \times 10^{-6}$ М Ni(II); $m_{кат.}$: *1* – 0.37, *2* – 0.31, *3* – 0.21, *4*, *5* – 0.2 г.

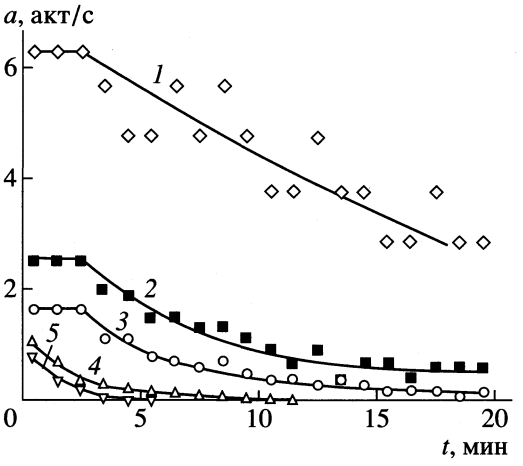


Рис. 3 Изменение абсолютной каталитической активности Ni(II) в ходе гомогенного окисления 0.1 М раствора Na_2S (5 мл) кислородом при 40°С. Содержание активной фазы в реакционной среде: *1* – 0.0195×10^{-6}, *2* – 0.1×10^{-6}, *3* – 0.186×10^{-6}, *4* – 0.97×10^{-6}, *5* – $1.96 \times \times 10^{-6}$ М Ni(II).

ческой активности (3) одного атома никеля, формально считая его центром катализа. Для этого число молей O_2 и Ni переводили в число частиц и учитывали молекулярность процесса (2) по кислороду в одном каталитическом акте

$$a, \text{ акт/с} = WN_A/2nN_A. \qquad (7)$$

Таким образом, от кинетической характеристики макросистемы (6), описывающей суммарную активность катализатора в реакторе, мы

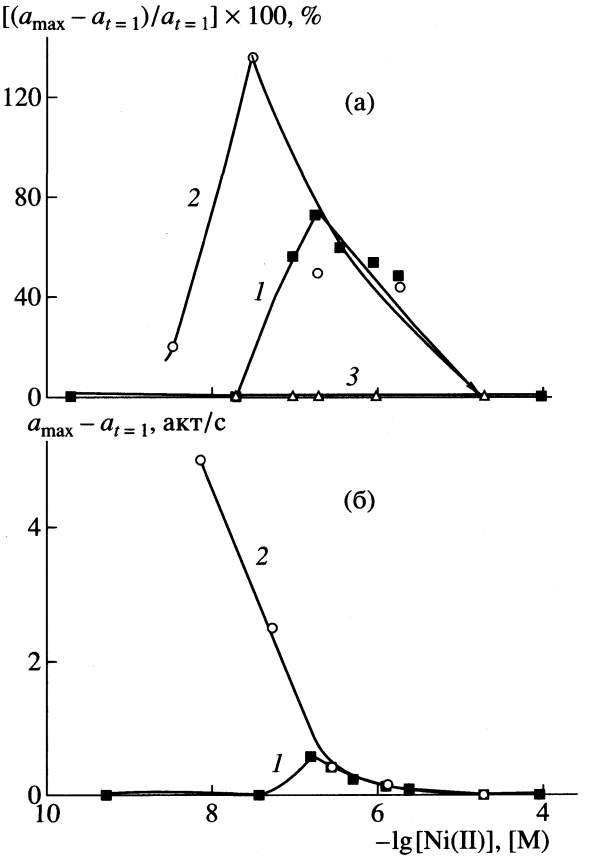


Рис. 4. Влияние полимерной матрицы и содержания активной фазы на эффект разработки катализаторов: *1* – Ni(II)/ПААГ, *2* – Ni(II)/ПААГ(гидр.), *3* – $NiCl_2$ (р-р) от начального момента (t = 1) до максимума (t_{max}); а – относительная величина разработки; б – абсолютная.

Таблица 2. Изменение абсолютной активности катализаторов $a_{max}/a_{t=15}$ в ходе опытов в зависимости от количества активной фазы в реакторе

Ni(II)/ПААГ		Ni(II)/ПААГ (гидр.)		$NiCl_2$ (р-р)	
$[Ni(II)] \times 10^{-6}$, М	$a_{max}/a_{t=15}$	$[Ni(II)] \times 10^{-6}$, М	$a_{max}/a_{t=15}$	$[Ni(II)] \times 10^{-6}$, М	$a_{max}/a_{t=15}$
0.019	1.7	0.035	2.3	0.020	1.7
0.096	1.8			0.100	3.6
0.178	2.3	0.190	3.0	0.186	5.5
0.928	6.0			0.970	100
1.840	70	1.880	∞	1.960	∞
1.840	6*	1.880	36*	1.960	∞*

* $a_{max}/a_{t=10}$.

переходим к кинетической характеристике микросистемы (7), описывающей абсолютную каталитическую активность одного центра катализа. На рис. 1–3 приведены полученные значения (7) в опытах с Ni(II)/ПААГ, Ni(II)/ПААГ(гидр.) и $NiCl_2$ (р-р) при варьировании содержания активной фазы от 0.0002×10^{-6} до 95.6×10^{-6} М никеля в опыте. Из данных рис. 1–3 определяли величину эффекта разработки центра катализа в виде относительного $[(a_{max} - a_{t=1})/a_{t=1}] \times 100$, % (рис. 4а) и абсолютного $\Delta a = (a_{max} - a_{t=1})$, акт/с (рис. 4б) прироста активности 1 атома никеля между ее максимальным значением a_{max} и величиной на первой минуте опыта $a_{t=1}$. Из этих же данных оценивали эффект старения катализаторов по уменьшению абсолютной каталитической активности $a_{max}/a_{t=15}$ в ходе опыта (табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 1–3, эффект начальной разработки катализаторов с повышением активности наблюдается только в случае гелевых катализаторов и отсутствует в гомогенном варианте. В течение некоторого времени (2–5 мин) абсолютная активность Ni(II)/ПААГ и Ni(II)/ПААГ(гидр.) сначала растет, достигая максимума относительно своего начального значения при $t = 1$ мин, а затем падает, в то время как в гомогенном варианте она сразу достигает максимального значения в начальный момент ($t = 1$ мин), а затем падает. Отсутствие эффекта у гомогенных катализаторов (растворов $NiCl_2$) может быть связано с большой скоростью образования их сульфидной фазы Ni_xS_y. В этом случае мы просто не успеваем зарегистрировать начальную разработку катализаторов в процессе (2). Это предположение подтверждается смещением положения максимумов абсолютной активности гелевых катализаторов в ходе начальной разработки. Например, согласно рис. 1, с ростом $[Ni(II)]_{ПААГ}$ от 0.89×10^{-6} до 9.2×10^{-6} М/г катализатора время достижения максимума разработки постепенно укорачивается с 5 до 2 мин, и при $[Ni(II)]_{ПААГ} = 96 \times 10^{-6}$ М/г катализатора оно меньше 1 мин.

У гелевых катализаторов имеется концентрационный (по активной фазе) диапазон проявления разработки. Для Ni(II)/ПААГ она наблюдается при

$$1 \times 10^{-7} < [Ni(II)]_{кат} < 0.93 \times 10^{-4}, \text{ М/г катализатора,}$$

а для Ni(II)/ПААГ(гидр.) – при

$$1 \times 10^{-8} \le [Ni(II)]_{кат} < 0.93 \times 10^{-4}, \text{ М/г катализатора.}$$

Связь этого диапазона с природой матрицы более наглядно демонстрирует рис. 4.

Из рис. 4а видно, что максимум относительной величины эффекта разработки $[(a_{max} - a_{t=1})/a_{t=1}] \times$ $\times 100\%$ для Ni(II)/ПААГ и Ni(II)/ПААГ(гидр.) наблюдается при существенно различном содержании активной фазы в катализаторе (0.26×10^{-6} и 0.02×10^{-6} М соответственно) и достигает различной величины (80 и 140%). С другой стороны, как видно из рис. 4б, при уменьшении содержания активной фазы в обоих случаях наблюдается рост абсолютной величины эффекта саморазработки $\Delta a = a_{max} - a_{t=1}$. Этот рост одинаков до тех пор, пока одинаковы значения набухаемости Ni(II)/ПААГ и Ni(II)/ПААГ(гидр.), т.е. при $\Delta q = 0$ (табл. 1). При дальнейшем снижении $[Ni(II)]_{кат}$ (и одновременном повышении Δq) значения Δa для Ni(II)/ПААГ падают до нуля, а для Ni(II)/ПААГ(гидр.) величина Δa продолжает расти симбатно росту Δq, достигая своего максимального значения $\Delta a = 5$ акт/с при максимуме $\Delta q = 20$ г раствора/г полимера.

Очевидно, что причина различий в саморазработке Ni(II)/ПААГ и Ni(II)/ПААГ(гидр.) в области малых содержаний активной фазы связана с большей набухаемостью гидролизованной матрицы, т.е. с бóльшими размерами ее ячеек. Другими словами, имеет место "эффект клетки", размер (объем) которой благоприятствует или нет образованию в ней рыхлых (объемных) катали-

тически активных структур в ходе изменений природы центров катализа (4) в системе (2). Такими структурами, как отмечалось ранее, могут быть промежуточные продукты сульфидирования (1) активной фазы, кластеры и агломераты скелетной формы. Ранее [7] на примере медьсодержащих карбоксилатных волокон было показано образование симплектитовых прорастаний полимерной матрицы медьсульфидной фазой в результате скелетного роста кристаллов сульфидов в процессе (2). Очевидно, что в "клетках" ПААГ и ПААГ(гидр.), заполненных растворами $NiCl_2$, существует не меньше возможностей для аналогичных процессов.

Рекристаллизация сульфидной фазы, как и ожидалось, приводит к падению абсолютной активности всех исследованных катализаторов к концу опыта и уменьшению эффективности использования активной фазы в процессе (2) с ростом ее содержания в катализаторах (рис. 1–3, табл. 2). Из табл. 2 следует также, что и темпы падения абсолютной активности (старение катализаторов) в ходе опытов зависят от природы катализатора и содержания активной фазы. При этом стабильность их работы падает в ряду

$$Ni(II)/ПААГ > Ni(II)/ПААГ(гидр.) > Ni(II),$$

и скорость старения гелевых катализаторов заметно ниже, чем у гомогенных. По-видимому, клеточное строение геля тормозит процесс рекристаллизации заключенных в нем рыхлых сульфидных структур вследствие ограничений миграции ионов никеля через стенки "клеток".

Таким образом, эффект разработки металлполимерных катализаторов с высокой набухаемостью мало связан или совсем не связан с природой функциональных групп полимера, чего нельзя было утверждать на основании данных [1]. В значительной степени он определяется размерами ячеек – "клеток" трехмерной полимерной сетки. "Эффект клетки", по-видимому, имеет пространственно-диффузионный характер и проявляется как в период начальной разработки катализатора, так и в ходе его старения. Размер (объем) ячеек набухшего геля определяет стереометрию формирующихся в них рыхлых сульфидных структур, обладающих различной каталитической активностью при одинаковом содержании активной фазы. Благодаря замедлению миграции атомов и частиц активной фазы между ячейками в зерне набухшего полимера, скорость формирования сульфидной фазы и ее рекристаллизации (старения) в процессе (2) у гелевых катализаторов меньше, чем у гомогенных. Из этого следует существование структурных и энергетических барьеров, разделяющих "клетки" в набухших гелях и обеспечивающих эти эффекты, а варьирование содержания активной фазы и размеров "клеток" в полимерной матрице может служить удобным приемом для изучения изменений катализаторов в ходе реакций и природы центров катализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тяу Ван Минь, Астанина А.Н., Руденко А.П.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1993. Т. 34. № 3. С. 304.
2. *Свинова Л.И., Астанина А.Н., Руденко А.П.* // Там же. 1989. Т. 30. № 2. С. 193.
3. *Жиленко М.П., Руденко А.П.* // Там же. 1996. Т. 37. № 6. С. 568.
4. *Руденко А.П.* Теория саморазвития открытых каталитических систем. М.: Изд-во МГУ, 1969. 276 с.
5. *Жиленко М.П., Папина Ю.Е., Руденко А.П.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 1. С. 48.
6. *Боресков Г.К.* // Теоретические проблемы катализа. Новосибирск.: Ин-т катализа СО АН СССР, 1977. С. 113.
7. *Жиленко М.П., Руденко А.П., Спиридонов Ф.М. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1204.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1417–1420

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАВНОВЕСНУЮ ЖЕСТКОСТЬ МОЛЕКУЛ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2000 г. О. В. Алексеева, А. Н. Прусов, О. В. Рожкова, С. В. Блохина

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 06.05.99 г.

Методами вискозиметрии, светорассеяния и спектротурбидиметрии получены гидродинамические и конформационные характеристики макромолекул этилцеллюлозы (ЭЦ) в неводных растворителях. Установлено влияние природы растворителя на равновесную жесткость цепи ЭЦ. Выявлена зависимость статистических размеров макромолекул полимера от диэлектрической проницаемости и полярности растворителя.

Разработка теоретических аспектов получения волокон и пленок из растворов целлюлозы и ее производных невозможна без установления взаимосвязи конформационных и сольватационных характеристик макромолекул полимеров в жидкофазных системах. Однако сведения о молекулярных характеристиках эфиров целлюлозы немногочисленны [1–3]. В этой связи особенно важны работы по изучению влияния природы растворителя на гидродинамические и конформационные характеристики макромолекул этилцеллюлозы (ЭЦ) в неводных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила ЭЦ со степенями замещения 2.32; 2.42; 2.52. В качестве растворителей использовали очищенные и обезвоженные по методике [4] муравьиную кислоту (МК), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), этиловый и бутиловый спирты. Измерения вязкости растворов полимера с концентрациями 0.8–6.6 кг/м^3 проводили при помощи капиллярного вискозиметра Уббелоде при 298 K. Средняя квадратичная погрешность в измерении вязкости составляла ±0.1%. Зависимости приведенной вязкости ЭЦ от концентрации линейны для всех изученных систем. Вискозиметрическую константу Хаггинса (K_X) рассчитывали по уравнению [5]

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + K_X c[\eta]^2. \qquad (1)$$

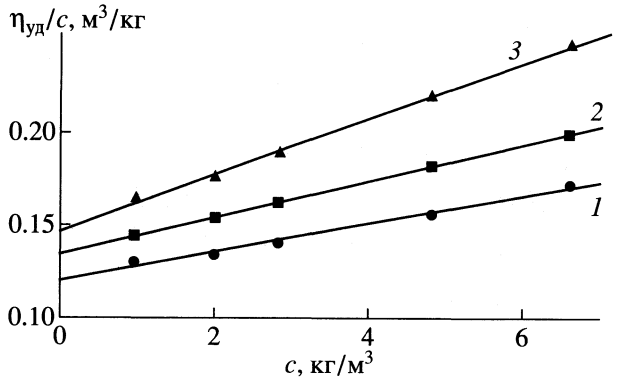
Светорассеяние измеряли на однолучевом фотоэлектрическом нефелометре марки НФО при длине волны естественного света λ = 540 нм, температуре 298 K и различных углах рассеяния по стандартной методике [6, 7]. Относительная ошибка в определении средневесовой молекулярной массы составила ≈6%.

Растворы полимера (c от 0.01 до 1 кг/м^3) очищали центрифугированием при 14000 мин$^{-1}$ в течение 90 мин. Величины показателя преломления бинарных систем определяли на дифференциальном рефрактометре. Экспериментальные результаты обрабатывали по методу двойной экстраполяции Зимма, используя угловую зависимость интенсивности светорассеяния [6–8]. Возможность определения средних размеров макромолекул без каких-либо предварительных предположений об их структуре (конформации) является важным преимуществом метода двойной экстраполяции светорассеяния перед другими методами определения размеров макромолекул в растворах [6]. Значения второго вириального коэффициента (A_2) рассчитывали по формуле:

$$Kc/R_\theta = 1/M_\omega + K\sin^2(\theta/2) + 2A_2c, \qquad (2)$$

где K – константа для каждой системы полимер–растворитель, M_ω – средневесовая молекулярная масса, θ – угол между падающим и рассеянным светом, c – концентрация рассеивающих частиц в растворе, г/см^3; R_θ – релеевское отношение.

Для описания равновесной жесткости макромолекулы ЭЦ моделировали червеобразными персистентными цепями со слабым гидродинамическим взаимодействием с длиною одного глюкозного цикла 5.15 Å [9]. В зависимости от длины конформация червеобразной цепи меняется от палочкообразной до гауссова клубка. Преимуществом червеобразной модели является ее универсальность, поскольку в ней определяется гибкость молекулярной цепи без каких-либо априорных предположений о механизме этой гибкости. Параметры гетерогенности 1%-ного раствора ЭЦ: мут-



Зависимости $\eta_{уд}/c$ от c для растворов ЭЦ с различной степенью замещения (*1* – 2.32, *2* – 2.42, *3* – 2.52) в ДМАА при 298 K; K_X = 0.57 (*1*), 0.63 (*2*) и 0.77 (*3*).

ность (τ_λ), радиус частиц дисперсной фазы (r) и содержание дисперсных частиц в 1 м^3 (N) определяли методом спектра мутности на спектрофотометре "Specord M40" в интервале λ = 420–480 нм с шагом 10 нм [10].

Радиус частиц дисперсной фазы и содержание дисперсных частиц в 1 м^3 находили по формулам [11]:

$$r = \alpha\lambda_0/2\pi n_0, \quad (3)$$

$$N = \tau_\lambda/K_1\pi r^2, \quad (4)$$

где n_0 – показатель преломления исследуемой дисперсной среды; a и K_1 – относительный размер частиц и константа рассеяния соответственно, табулированные по n и m (n – величина волнового экспонента, m – относительный показатель преломления коллоидных частиц); λ_0 – средняя длина волны в диапазоне измерений.

Поляризационно-микроскопические исследования проводили на микроскопе "Боэтиус", снабженном термонагревательным столиком.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке приведены зависимости $\eta_{уд}/c$ для образцов ЭЦ с различной степенью замещения в ДМАА. На основании совокупности данных по характеристической вязкости [η] и константе Хаггинса K_X (рисунок) для дальнейших исследований была выбрана оптимальная степень замещения по этильным группам (2.32), обусловливающая хорошее сродство полимера к различным растворителям. В табл. 1 приведены значения [η] и K_X для жидкофазных систем на основе ЭЦ (2.32), из которой следует, что минимальные значения K_X реализуются в муравьиной кислоте. Величины [η] уменьшаются в ряду МК > ДМФА > > ДМАА > этанол > бутанол.

Таблица 1. Значения [η] и K_X ЭЦ в неводных средах

Растворитель	[η], м^3/кг	K_X
МК	0.142	0.40
ДМАА	0.121	0.57
ДМФА	0.190	0.59
Этанол	0.090	1.29
Бутанол	0.082	1.31

В соответствии с принятыми концепциями о "хорошем" и "плохом" растворителях для ЭЦ лучшим из исследованных растворителей является МК, худшим – бутанол. Высокие значения [η] эфира целлюлозы в МК, ДМАА и ДМФА, по-видимому, связаны с увеличением жесткости цепи за счет интенсивного взаимодействия макромолекул полимера с растворителем. Для подтверждения данного предположения методом светорассеяния определены конформационные характеристики ЭЦ, представленные в табл. 2. Как видно из табл. 2, величины молекулярной массы ЭЦ во всех изученных растворителях равны в пределах погрешности эксперимента. Это указывает на отсутствие деструктивных и ассоциативных процессов в данных системах, а также на надежность метода рассеяния света, по меньшей мере, для определения M_ω.

Анализ экспериментальных данных позволил выявить влияние природы растворителя на значения второго вириального коэффициента и равновесную жесткость цепи. Так, растворы ЭЦ в МК, ДМФА и ДМАА характеризуются примерно одинаковыми величинами вторых вириальных коэффициентов $A_2 \cong 2.7 \times 10^{-4}$ см^3/г^2 моль). Совокупность значений A_2 и [η] в этих жидкофазных системах указывает на рыхлость макромолекулярного клубка. Уменьшение A_2 в спиртовых растворах свидетельствует об ухудшении термодинамического качества растворителя по отношению к данному полимеру. Макромолекулы ЭЦ в исследуемых системах имеют также небольшие значения сегмента Куна и статистических размеров. Это связано, по-видимому, с преобладанием взаимодействия между сегментами полимерной цепи над сольватационными процессами полимер–растворитель. Высокие значения длин сегмента Куна $A \cong 30$ нм для макромолекул ЭЦ в МК, ДМФА и ДМАА свидетельствуют о достаточно жесткой конформации молекул эфира целлюлозы в растворе. Повышение степени вытянутости молекул ЭЦ приводит к уменьшению доли свернутых конформаций. Данный факт обусловлен усилением межмолекулярных взаимодействий между функциональными группами заместителей и растворителем за счет образования прочных Н-комплексов полимер–растворитель.

Таблица 2. Размеры макромолекул ЭЦ и значения второго вириального коэффициента (A_2, см^2/(г^2 моль)) в неводных растворах

Растворитель	ε	μ	M_ω	$(\bar{h}^2)^{1/2}$	$(\bar{R}^2)^{1/2} \pm 3$	L	A	$A_2 \times 10^4$
МК	57	1.41	106000	82 ± 8	33	242	29	2.5
ДМАА	37.8	3.79	107000	82 ± 8	33	243	30	2.7
ДМФА	36.7	3.82	107000	84 ± 8	34	243	31	2.8
Этанол	24.3	1.69	106000	64 ± 7	25	241	18	4.2
Бутанол	8.2	1.66	106000	67 ± 7	26	242	20	4.7

Обозначения: $(\bar{R}^2)^{1/2}$ – среднеквадратичный радиус инерции, нм; L – гидродинамическая длина молекулярной цепи, нм; A – длина сегмента Куна, нм; $(\bar{h}^2)^{1/2}$ – среднеквадратическое расстояние между концами цепи макромолекул ЭЦ, нм.

Известно, что на статистические размеры макромолекул оказывает влияние природа среды [10]. Полученные результаты (табл. 2) указывают на зависимость значений длин сегмента Куна, статистических размеров макромолекул от диэлектрической проницаемости и дипольного момента неводного растворителя. Как видно из табл. 2, с уменьшением диэлектрической проницаемости и дипольного момента растворителя молекулярная цепь становится более гибкой, т.е. в целом в пределах экспериментальной погрешности прослеживаются общая тенденция уменьшения A, $(\bar{R}^2)^{1/2}$ с падением ε, μ. Исключение составляет муравьиная кислота, в которой наблюдаются высокие значения статистических размеров макромолекул при наименьшей величине μ. По-видимому, большую роль в этом случае играет то, что муравьиная кислота обладает как протонодонорными, так и протоноакцепторными свойствами.

Следует отметить, что в настоящее время трудно дать полное объяснение причин различия жесткости макромолекул ЭЦ в неводных средах, особенно, если иметь в виду разнообразные физико-химические характеристики этих растворителей, многообразие видов (типов) их взаимодействия с различными атомными группами, а также геометрические особенности взаимодействующих компонентов. Величины жесткости макромолекул ЭЦ обусловливают возможность образования жидкокристаллического состояния, причем чем жестче макромолекула, тем больше вероятность его образования.

При поляризационно-микроскопических исследованиях фазового равновесия в высококонцентрированных растворах ЭЦ установлено наличие лиотропного жидкокристаллического состояния (стабильно в интервале температур от 293 до 353 K) в системах ЭЦ–муравьиная кислота и ЭЦ–ДМФА при концентрациях полимера 32 и 36 мас. % соответственно.

Таким образом, проведенные исследования показали, что полученные молекулярные характеристики ЭЦ в разбавленных растворах позволяют прогнозировать возможность возникновения жидкокристаллической фазы в том или ином растворителе. Для характеристики надмолекулярной структуры ЭЦ в более концентрированных растворах использовали метод спектротурбидиметрии. В качестве примера в табл. 3 приведены экспериментальные данные по размерам (r) надмолекулярных образований и числу частиц (N) полимера в 1 м^3 раствора.

На основании анализа экспериментальных данных выявлены одни и те же закономерности влияния природы растворителя на размеры частиц ЭЦ при переходе от довольно разбавленных растворов (~0.01 мас. %) к более концентрированному раствору (1 мас. %) – радиус частиц повышается. По-видимому, с ростом концентрации ЭЦ в неводных растворителях появляются ассоциированные макромолекулы полимера. При этом усиление межмолекулярного взаимодействия приводит к увеличению размеров надмолекулярных образований. Таким образом, в результате проведенных исследований определены жесткость цепи, статистические размеры макромолекул ЭЦ в жидкофазных системах и установлена их линей-

Таблица 3. Размеры надмолекулярных частиц ЭЦ в неводных растворах (c = 1 мас. %) при 298 K

Растворитель	r, нм	$N \times 10^{-10}$
ДМАА	70	2.5
ДМФА	72	2.1
МК	75	2.0
Этанол	60	3.1

ная корреляция с физическими свойствами растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крестов Г.А., Фридман А.Я., Мясоедова И.А. и др.* Неводные растворы в технике и технологии. М.: Наука, 1991. 232 с.
2. Целлюлоза и ее производные / Под ред. М. Байклза, Л. Сегала. М.: Мир, 1974. 1010 с.
3. *Рюмцев Е.И., Алиев Ф.М., Витовская М.Г. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2676.
4. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
5. *Huggins M.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1942. V. 64. P. 2716.
6. *Эскин В.Е.* Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986. С. 47.
7. *Рафиков С.Р., Будтов В.П.* Введение в физико-химию полимеров. М.: Наука, 1978. 292 с.
8. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров. Т. 1. М.: Мир, 1983. 480 с.
9. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. 378 с.
10. *Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных частиц. Саратов: Изд-во Саратовск. гос. ун-та, 1977. 173 с.
11. *Петропавловский Г.А., Васильева Г.Г., Брестkин Ю.В., Троицкая А.В.* // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 2. С. 366.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1421–1426

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 661.185:532.74:541.135

ЭНТАЛЬПИЯ РАСТВОРЕНИЯ, ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РАСТВОРИТЕЛЯ И ГИДРОФОБНЫЙ ЭФФЕКТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2000 г. В. С. Кузнецов*, Н. В. Усольцева*, В. В. Быкова*, Г. А. Ананьева*, В. П. Жердев**

** Ивановский государственный университет*

*** Ивановская государственная инженерно-строительная академия*

Поступила в реакцию 10.05.99 г.

Экспериментально определены растворимость и интегральные энтальпии растворения децилсульфата натрия (DSNa) в воде при 290 и 298 K. По этим данным с использованием теории растворов сильных электролитов Дебая–Хюккеля вычислены избыточные парциальные мольные энтропия и энтальпия растворителя. Показано, что в области больших разбавлений эти термодинамические функции отрицательны при обеих температурах. Отрицательные значения избыточной энтропии растворителя объяснены сильным проявлением гидрофобного эффекта как совокупности процессов, связанных с перестройкой структуры растворителя.

Основной причиной низкой растворимости поверхностно-активных веществ (ПАВ), способности к мицеллообразованию и многих других характерных свойств ПАВ является гидрофобный эффект. Однако механизм его выявлен не до конца [1]. Объяснения гидрофобного эффекта только изменением дисперсионного взаимодействия углеводорода (или углеводородного радикала) с молекулами воды при переходе из неполярной среды в воду нельзя считать обоснованными. Дисперсионные силы в значительной степени универсальны и имеют один и тот же порядок в водных и неводных растворителях. Гидрофобный эффект обусловлен совокупностью процессов, связанных с изменением структуры растворителя при внесении в него молекул ПАВ [1–3].

Для изучения термодинамики этих процессов наиболее информативными представляются избыточные парциальные мольные (ИПМ) величины (excess-функции), например, ИПМ-энтропия растворителя $\bar{S}_1^E$, которая наиболее чутко "откликается" на его структурные изменения при переходе из чистого состояния в раствор [4]. Исследования в этой области посвящены в основном системам вода–алифатические спирты, спирты–алкилацетаты и некоторым другим [5]. Использование же ИПМ-энтропии растворителя для анализа гидрофобного эффекта в растворах ионных ПАВ авторам неизвестно.

В настоящей работе при 290 и 298 K определяются растворимость и энтальпия растворения децилсульфата натрия (DSNa) в воде, ИПМ-энтропия и энтальпия растворителя в истинных водных растворах DSNa, ионного ПАВ с гидрофобным анионом, являющегося сильным и негидролизующимся электролитом [2].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Если записать термодинамические потенциалы для реального и идеального растворов, а их разность продифференцировать по температуре, то $\bar{S}_1^E$ выразится так [4]:

$$\bar{S}_1^E = (\bar{L}_1/T) - R\ln(a_1/N_1). \qquad (1)$$

Здесь $\bar{L}_1$ – относительная парциальная мольная (ОПМ) энтальпия растворителя, N_1 и a_1 – мольная доля и активность растворителя. Для ограниченно растворимых электролитов, каким является DSNa, удобно использование несимметричного стандартного состояния: для растворителя – чистое вещество, для растворенного электролита – бесконечно разбавленный раствор [6]. Тогда ОПМ-энтальпия растворителя равна его ИПМ-энтальпии: $\bar{L}_1 = \bar{H}_1^E$; условием нормировки растворителя и растворенного вещества являются соответственно равенства: $a_1^0 = 1$ и $\gamma_\pm = 1$, где $\gamma_\pm$ – средний ионный коэффициент активности.

Активность растворителя определяют обычно по закону Рауля из экспериментов по давлению насыщенных паров растворителя над раствором и над чистым растворителем. При отсутствии таких данных a_1 можно найти, используя уравнение

Гиббса–Дюгема. Для бинарных водных растворов электролитов оно имеет вид [6]

$$55.509 d\ln a_1 = -\nu m d\ln(m\gamma_\pm), \quad (2)$$

где m – моляльная концентрация. Интегрирование левой и правой частей уравнения (2) от стандартных до текущих состояний дает

$$\ln a_1 = -\frac{\nu}{55.509}\left(m + \int_0^{\ln\gamma_\pm} m d\ln\gamma_\pm\right). \quad (3)$$

После подстановки (3) в исходное уравнение (1) получим:

$$\bar{S}_1^E = \frac{\bar{L}_1}{T} + \frac{\nu R}{55.509}\left(m + \int_0^{\ln\gamma_\pm} m d\ln\gamma_\pm\right) + R\ln N_1. \quad (4)$$

Для вычисления $\ln\gamma_\pm$ использовалось уравнение третьего приближения теории сильных электролитов Дебая–Хюккеля (уравнение с индивидуальным параметром), в котором линейный эмпирический член (bJ) заменен нелинейным ($bJ^{1/2}$). Ранее было показано [7, 8], что для растворов ионных ПАВ такое уравнение дает более точную аппроксимацию соответствующих экспериментальных данных. Для электролитов 1 : 1 это уравнение имеет вид

$$\ln\gamma_\pm = -[AJ^{1/2}/(1 + BaJ^{1/2})] + bJ^{1/2}. \quad (5)$$

Здесь J – ионная сила раствора ($J = m$); A и B – традиционные константы теории Дебая–Хюккеля, зависящие от температуры, диэлектрической проницаемости ε и плотности раствора ρ; a – параметр наибольшего сближения ионов [6]. Индивидуальный параметр b может быть найден как угловой коэффициент в экстраполяционном уравнении, связывающем растворимость s электролита 1 : 1 и константу равновесия растворения K^0, в соответствии с результатом, полученным в [7]:

$$2(\ln s - \psi) = \ln K^0 - 2bJ^{1/2}, \quad (6)$$

где ψ – модуль первого члена правой части (5), а K^0 фактически является произведением растворимости данного электролита.

Интеграл в (4) можно вычислить аналитически, если достаточно точно аппроксимировать зависимость m ($\ln\gamma_\pm$). ОПМ-Энтальпия растворителя $\bar{L}_1$ вычисляется по известной формуле [6]:

$$\bar{L}_1 = \frac{m^{3/2}}{2\times 55.509}\left(\frac{\partial\Delta_{dil}H^\infty}{\partial m^{1/2}}\right)_{p,T}. \quad (7)$$

Здесь $\Delta_{dil}H^\infty$ – энтальпия разведения раствора от моляльности m до состояния бесконечного разведения. Изотермы $\Delta_{dil}H^\infty(m)$ можно получить из калориметрических данных по энтальпиям растворения, так как очевидно, что

$$\Delta_{dil}H^\infty = \Delta_{sol}H^\circ - \Delta_{sol}H_m, \quad (8)$$

где $\Delta_{sol}H_m$ и $\Delta_{sol}H^\circ$ – соответственно интегральные мольные энтальпии растворения до растворов концентрации m и до стандартного раствора.

Для получения стандартных энтальпий растворения $\Delta_{sol}H^\circ$ также использовалось уравнение (5). После его дифференцирования по температуре и последующих преобразований, суть которых изложена, например, в монографии [6], можно получить уравнение для $\Delta_{dil}H^\infty$, которое при подставке в (8) приводит к следующему результату:

$$(\Delta_{sol}H_m - \varphi) = \Delta_{sol}H^\circ + (2/3)(b_H J^{1/2}), \quad (9)$$

где

$$\varphi = \frac{A_H}{(Ba)^3}\varphi_1 + \frac{B_H}{(Ba)^4}\varphi_2,$$

$$A_H = -\nu RT^2 A\frac{3}{2}\left(\frac{1}{T} + \frac{d\ln\varepsilon}{dT} + \frac{\alpha}{3}\right),$$

$$B_H = \nu RT^2 AB\frac{1}{2}\left(\frac{1}{T} + \frac{d\ln\varepsilon}{dT} - 2\frac{d\ln a}{dT} + \alpha\right),$$

$$b_H = -\nu RT^2 b\left(\frac{d\ln b}{dT} - \frac{1}{2}\alpha\right),$$

$\alpha = -d\ln J/dT$ – термический коэффициент объемного расширения раствора,

$$\varphi_1 = \frac{1}{J}[(1 + BaJ^{1/2})^2 - 4(1 + BaJ^{1/2}) + 2\ln(1 + BaJ^{1/2}) + 3],$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{J}\left[(1 + BaJ^{1/2})^2 - 6(1 + BaJ^{1/2}) + 6\ln(1 + BaJ^{1/2}) + \frac{2}{1 + BaJ^{1/2}} + 3\right].$$

При вычислениях для сильно разбавленных растворов, что имеет место в рассматриваемом здесь случае, величины ε, α и ρ можно принять равными соответствующим величинам для чистого растворителя; зависимостями $\rho(T)$ и $a(T)$ можно пренебречь. Значения констант A, B, A_H, B_H, а также зависимости $\varepsilon(T)$ и $\alpha(T)$ заимствованы из литературы [6, 9, 10]. Оптимальное значение параметра a принято равным 4.9 Å [6].

Уравнение (9), впрочем, как и уравнение (5), не "обезличено" и включает индивидуальный параметр b_H. Прямая, построенная в осях $(\Delta_{sol}H_m - \varphi)$–$J^{1/2}$, позволяет получить стандартные энтальпии растворения $\Delta_{sol}H^\circ$ и, согласно уравнению (8),

$\Delta_{dil}H^{\infty}$, если определены интегральные энтальпии $\Delta_{sol}H_m$. Далее, дифференцируя $\Delta_{dil}H^{\infty}$ по концентрации, согласно (7), можно получить ОПМ-энтальпии растворителя $\bar{L}_1$ и, наконец, вычислить по уравнению (4) ОПМ-энтропию $\bar{S}_1^E$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат DSNa фирмы "Lancaster" (99%-ной чистоты) очищали перекристаллизацией из абсолютного этанола до постоянной температуры плавления (468 K), сушили на воздухе и в вакууме при 413 K. Препарат KCl ("х. ч.") также сушили на воздухе и в вакууме при 420 K. Соли тщательно измельчали, помещали в ампулы и хранили в боксе, осушенном пентаоксидом фосфора. В экспериментах использовали свежеполученный бидистиллят с удельной электропроводностью не более 1.3×10^{-4} Ом м$^{-1}$.

Растворимость DSNa в воде определяли изотермическим (±0.05 K) насыщением с последующим фильтрованием на двух мембранных фильтрах с размерами пор 0.25 и 0.20 мкм [7, 11]. Фильтрование проводили в боксе, необходимую температуру в котором поддерживали с точностью 0.1 K. Равновесие между твердой и жидкой фазами контролировали гравиметрически по постоянству состава в отбираемых пробах.

Энтальпию растворения измеряли на изопериболическом калориметре, аналогичном описанному в работе [12]. Термометрическая и энергетическая чувствительности калориметрической установки составляли соответственно 1.2×10^{-5} K/мм и 2.5×10^{-3} Дж/мм шкалы регистрирующего прибора. Вводили поправки на теплоты разрушения ампулы и испарения растворителя в свободный объем калориметрической ячейки. Надежность результатов оценивали по энтальпии растворения KCl в воде при 298.15 K. Из 10 независимых измерений энтальпии растворения до разведений ~1/8000–1/10000, а также энтальпий разведения, приведенных в работе [13], было получено значение $\Delta_{sol}H^{\circ} = 17.25 \pm 0.06$ кДж/моль, которое хорошо согласуется с известными литературными данными [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворимость DSNa в воде s при 290 и 298 K составляет соответственно 0.010 и 0.014 моль/л. Наилучшим приближением параметра b, определенного по МНК, исходя из зависимости (6), оказались значения 0.1330 ± 0.0009 при 290 K и 0.7865 ± 0.0007 при 298 K. В предположении нормального распределения результатов измерений значений ($\ln s - \psi$) около истинного значения с одинаковой дисперсией (подобное предположение считалось справедливым и ниже) разброс измерений составил 0.1%. Зависимости $m(\ln\gamma_{\pm})$ аппроксимировали степенными функциями с отклонениями в экспериментальных точках, не превышающими 0.5%: $m = 0.996(-\ln\gamma_{\pm})^{2.035}$ при 290 K и $m = 1.147(-\ln\gamma_{\pm})^{2.102}$ при 298 K. Интегральные энтальпии растворения при обеих температурах положительны, для всей области рассматриваемых концентраций $\Delta_{sol}H_m(290\ K) < \Delta_{sol}H_m(298\ K)$. Отличается и ход соответствующих изотерм, обсуждаемых в [14].

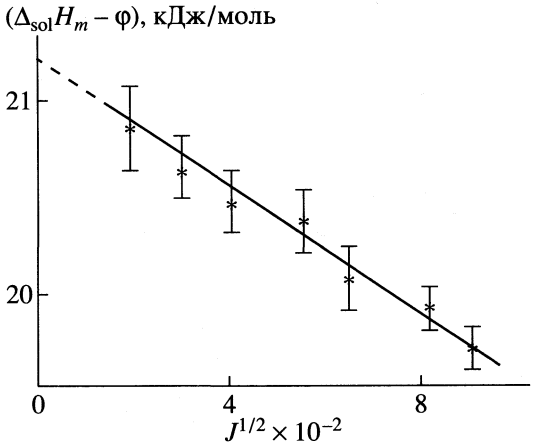


Рис. 1. Аппроксимация данных по энтальпиям растворения и экстраполяционное определение стандартной энтальпии растворения DSNa в воде при 290 K.

В настоящей работе изучались истинные растворы, поскольку критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) для водного раствора DSNa равна 2.9×10^{-2} моль/л [15]. ККМ слабо зависит от температуры, а нижняя температурная граница существования мицеллярного раствора DSNa соответствует на диаграмме растворимости $T(c)$ величине 294 K (точка Крафта $T_к$) [11, 16]. В областях, предшествующих ККМ, с ростом температуры усиливаются предмицеллярная ассоциация [1–3, 17] и гидрофобные взаимодействия [18], что и отражается на величинах $\Delta_{sol}H_m$ и ходе соответствующих изотерм.

На рис. 1 и 2 представлены результаты аппроксимации данных по энтальпиям растворения DSNa в соответствии с (9), в том числе полученные ранее [14]. Погрешности, отмеченные на рисунках, являются систематическими погрешностями калориметрической установки. Среднеквадратичное отклонение от аппроксимационных прямых составляет ~4%. Обработка результатов по МНК приводит к значениям $\Delta_{sol}H^{\circ} = 21.16 \pm \pm 0.44$ и 22.70 ± 0.48 кДж/моль при 290 и 298 K соответственно.

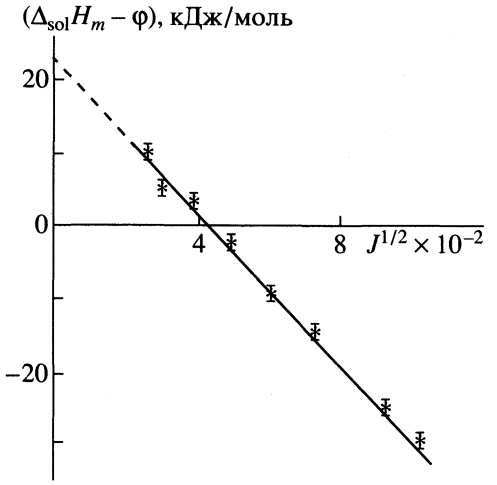


Рис. 2. Аппроксимация данных по энтальпиям растворения и экстраполяционное определение стандартной энтальпии растворения DSNa в воде при 298 K.

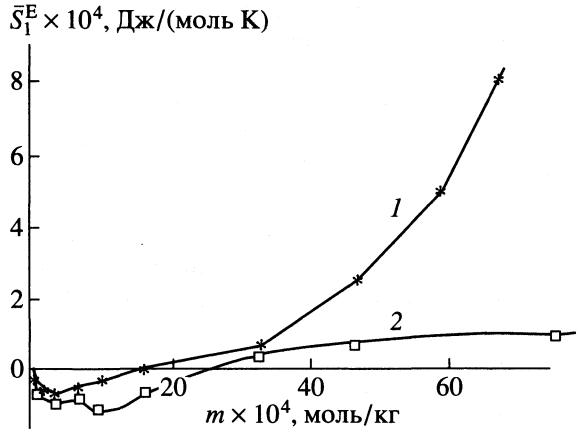


Рис. 3. Изотермы избыточных парциальных мольных энтропий растворителя в водных растворах DSNa при 290 (*1*) и 298 K (*2*).

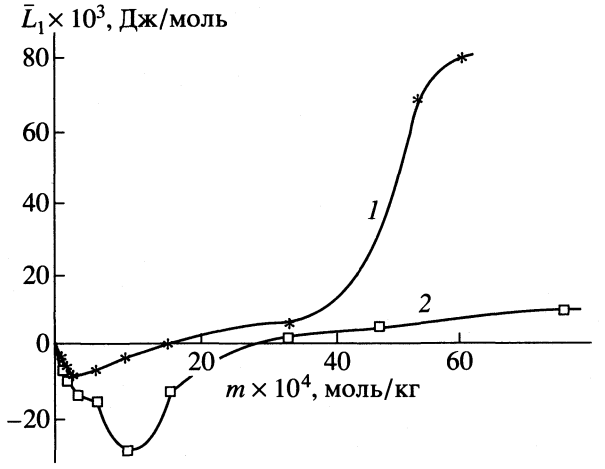


Рис. 4. Изотермы относительных парциальных мольных энтальпий растворителя в водных растворах DSNa при 290 (*1*) и 298 K (*2*).

Зависимость $\Delta_{dil}H^{\infty}$ $(m^{1/2})$ при 290 K описывается полиномом третьей степени:

$$\Delta_{dil}H^{\infty}, \text{ кДж/моль} = 2.168 - 1.229 \times 10^2 m^{1/2} + 2.056 \times 10^3 (m^{1/2})^2 - 9.645 \times 10^3 (m^{1/2})^3$$

с отклонением значений $\Delta_{dil}H^{\infty}$ в экспериментальных точках, не превышающим 1.7%. При 298 K она аппроксимируется совокупностью полиномов пятой и четвертой степеней соответственно для диапазонов $1.4 \times 10^{-2} \lesssim m^{1/2} \lesssim 3.5 \times 10^{-2}$ и $3.5 \times \times 10^{-2} \lesssim m^{1/2} \lesssim 15 \times 10^{-2}$:

$$\Delta_{dil}H^{\infty} = 8.265 \times 10 - 2.055 \times 10^4 m^{1/2} + 1.828 \times 10^6 (m^{1/2})^2 - 7.610 \times 10^7 (m^{1/2})^3 + 1.503 \times 10^9 (m^{1/2})^4 - 1.136 \times 10^{10} (m^{1/2})^5$$

с относительной погрешностью по диапазону $m^{1/2}$ от 4 до 6%;

$$\Delta_{dil}H^{\infty} = -3.099 + 7.134 \times 10 m^{1/2} - 1.148 \times 10^2 (m^{1/2})^2 + 8.099 \times 10^3 (m^{1/2})^3 - 2.088 \times 10^4 (m^{1/2})^4$$

с относительной погрешностью по всему диапазону $m^{1/2}$ около 0.5%.

Все три члена правой части уравнения (4) имеют порядки 10^{-4}–10^{-5} Дж/(моль K). Погрешность $\bar{S}_1^E$ определяется погрешностями аппроксимаций и погрешностями экспериментальных значений s и $\Delta_{sol}H_m$, что в сумме не превышает 5%, за исключением диапазона изменения монотонности функции $\Delta_{sol}H_m(m^{1/2})$, в котором она может приблизиться к 8%.

На рис. 3 и 4 представлены изотермы ИПМ-энтропии и ИПМ-энтальпии при 290 и 298 K. Обычно отрицательные значения $\bar{S}_1^E$ приписывают стабилизирующему действию электролитов на структуру растворителя, положительные – разрушению структуры растворителя под влиянием ионов большого размера или "неудобной" для растворителя их конфигурации [19]. Здесь же наблюдается обратное явление: рассматриваемые изотермы $\bar{S}_1^E(m)$ при больших разбавлениях лежат в отрицательной области. При том, что Na^+ занимает промежуточное положение в ряду структуроразрушающих и структуроупорядочивающих ионов, крупный гидрофобный децилсульфат-анион оказывает стабилизирующее действие на структуру воды. Полученный вывод не

противоречит существующим в литературе данным об отрицательной энтропии растворения углеводородов в воде [1] и об отрицательных значениях энтропии гидратации, обнаруженных при изучении разбавленных растворов алкиламмониевых солей [20].

Процесс растворения углеводородного радикала можно условно представить состоящим из двух этапов. Первый – создание больших полостей в каркасе воды для внедрения крупного углеводородного радикала, что требует затраты энергии ($\Delta H > 0$) и разрушения первоначальной структуры растворителя ($\Delta S > 0$), второй – взаимодействие высвободившихся молекул воды за счет водородных связей. Последнее приводит к выделению энергии ($\Delta H < 0$) и значительно более упорядоченной взаимной ориентации молекул H_2O в первой гидратной оболочке ($\Delta S < 0$), а также к усилению взаимодействия со следующим слоем молекул воды. По-видимому, процессы этого условно второго этапа превалируют; результатом является более "льдоподобная" структура воды в присутствии углеводородного радикала, чем структура чистой воды ($\bar{S}_1^E < 0$).

Обнаруженные на изотермах минимумы в области отрицательных значений $\bar{S}_1^E$ и $\bar{L}_1$ следует отнести, по-видимому, к границе полной гидратации: m (ГПГ; 290 K) $\approx 4.0 \times 10^{-4}$ и m (ГПГ; 298 K) $\approx$ $\approx 9.0 \times 10^{-4}$ моль/кг, за пределами которой вследствие дефицита свободных молекул воды происходит "координационная" дегидратация [4] – гидрофобный эффект уменьшается. Наконец, при $m \approx 1.6 \times 10^{-3}$ моль/кг (290 K) и $m \approx 2.6 \times$ $\times 10^{-3}$ моль/кг (298 K) изотермы переходят в положительную область, где значения функций при 290 K очень резко, а при 298 K медленно возрастают. Здесь при добавлении в раствор децилсульфат-аниона происходит все большее разрушение структуры воды по сравнению с чистой водой; процесс этот происходит с возрастающими затратами энергии. Известно, что чем выше температура, тем более упорядочена структура воды в растворе электролита по сравнению с чистой водой [4]. Хотя температуры, при которых производились исследования, не сильно отличаются друг от друга, гидрофобные взаимодействия усиливают этот эффект: изотерма при 298 K (рис. 3) идет значительно ниже, чем при 290 K. Это согласуется с выводами об усилении гидрофобных взаимодействий с ростом температуры вплоть до 330 K [18].

При концентрациях ПАВ, соответствующих $\bar{S}_1^E = 0$, имеет место динамическое равновесие: процессы упрочнения структуры воды за счет гидрофобного эффекта полностью компенсируются процессами разрушения структуры вследствие "координационной" дегидратации. Энтропия воды в растворе в этом случае равна энтропии чистой воды. Состояние при $\bar{L}_1 = 0$ было предложено назвать "энергетической инертностью" растворителя [4]. В этом случае $(\partial \bar{L}_1 / \partial T)_{m,p} = 0$, а, как известно, $(\partial \bar{L}_1 / \partial T)_{m,p} = \bar{C}_{p_1} - C_{p_1}$, и, следовательно, $\bar{C}_{p_1} = C_{p_1}$. Иными словами, парциальная мольная теплоемкость воды в растворе $\bar{C}_{p_1}$ равна теплоемкости моля чистой воды C_{p_1}.

Для области самых больших разведений ($\bar{S}_1^E < 0$, $\bar{L}_1 < 0$) термодинамический ИПМ-потенциал $\bar{G}_1^E >$ > 0, что служит косвенным доказательством низкой истинной растворимости DSNa в воде. Во всей области изученных концентраций гидрофобный эффект определяется в основном энтропийными вкладами: $|T\bar{S}_1^E| > |\bar{L}_1|$.

Таким образом, данные по термодинамическим ИПМ-функциям растворителя, полученные из термохимических измерений, позволяют проводить детальный анализ процессов в растворах ПАВ, связанных с гидрофобным эффектом и изменениями структуры растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tanford Ch.* The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. N.Y.: Wiley, 1973. 200 p.
2. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. С.-П.: Химия, 1992. 279 с.
3. *Пчелин В.А.* Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах. М.: Знание, 1976. 64 с.
4. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
5. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 309 с.
6. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 319 с.
7. *Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Василисков Ю.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 45.
8. *Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Смирнова А.И. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1998. Т. 62. № 8. С. 1620.
9. *Ахадов А.Я.* Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972. 412 с.
10. *Кульский Л.А., Гороновский И.Г.* Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Киев: Наук. думка, 1980. Ч. 1. 280 с.

11. *Saito M., Moroi Y., Matuura R.* // J. Colloid Interf. Sci. 1982. V. 88. № 2. P. 578.
12. *Королев В.П., Батов Д.В., Вандышев В.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 1. С. 253.
13. *Parker V.B.* // Wach: US Depart. of Commerce Nat. Bur. of Stand. NSRDS-NBS2. 1965. P. 66.
14. *Usol'tseva N., Kusnetsov V., Zherdev V. et al.* // VII Intern. Conf. "The Problem of Solvation and Complex Formation in Solutions": Abstr. Ivanovo, June 29–July 2, 1998. P. 171.
15. *Saito M., Moroi Y., Matuura R.* // J. Colloid Interf. Sci. 1940. V. 76. № 1. P. 256–258.
16. *Гермешева И.И.* // Успехи коллоидной химии. М.: Химия, 1991. С. 82.
17. *Паничева Л.П., Маркина З.М.* // Коллоидн. журн. 1981. Т. 43. № 4. С. 671.
18. *Nemethy G., Sheraga H.A.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 12. P. 3401.
19. *Frank H.S., Robinson R.A.* // Ibid. 1940. V. 8. P. 933.
20. *Frank H.S., Evans M.W.* // Ibidl. 1945. V. 49. P. 507.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1427–1432

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.65:542.8

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА СТРУКТУРУ КОМПЛЕКСОВ ГАДОЛИНИЯ ПО ДАННЫМ ЭПР

© 2000 г. Ю. М. Киселев, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, А. М. Тишин

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

Поступила в редакцию 10.05.99 г.

Представлены результаты исследования разбавленных и концентрированных растворов хлорида и ацетата гадолиния методом ЭПР в широком интервале pH. Показано, что состав аква-ионов гадолиния (и, вероятно, других редкоземельных ионов), существующих при pH < 2 в очень разбавленных растворах, совпадает с найденным в концентрированных растворах и отвечает формуле $[Gd(OH_2)_8]^{3+}$, при большем значении pH комплексы претерпевают гидролитические превращения до аква-гидроксокомплексов. Получены экспериментальные свидетельства слабости кристаллического поля, действующего на Gd^{3+} в ионах $[Gd(OH_2)_8]^{3+}$, что можно связать с обменом молекулами воды аква-иона с растворителем, либо со структурной нежесткостью кубического координационного полиэдра (переходом $O_h \longleftrightarrow D_{4d}$).

Состав аква-ионов редкоземельных элементов (РЗЭ, Ln) в водных растворах в широком интервале pH изучался неоднократно. На первом, наиболее раннем этапе исследования осуществлялись преимущественно потенциометрически [1]. В [2] полагали, что при pH < 3 существуют ионы состава $[Ln(OH_2)_6]^{3+}$, поскольку такая группировка обнаруживалась рентгеноструктурным методом в твердых кристаллогидратах [3, 4]. Существенно позднее при рентгеноструктурном и EXAFS-исследованиях, а также методом спектроскопии комбинационного рассеяния концентрированных водных растворов галогенидов РЗЭ [5–9] показано, что в растворе существуют связанные в цепочки ионы состава $[Ln(H_2O)_8]^{3+}$ или $[Ln(H_2O)_9]^{3+}$ в зависимости от положения элемента в редкоземельном ряду. Для легких РЗЭ характерно КЧ = 9, а для тяжелых РЗЭ – КЧ = 8, т.е. в концентрированных растворах ближнее координационное окружение Ln^{3+} содержит больше молекул воды, нежели в твердом теле, что, очевидно, связано со снятием напряжений, обусловленных эффектами кристаллической решетки.

Также известно (см. например, [10]), что аква-ионы РЗЭ $[Ln(OH_2)_n]^{3+}$ при разбавлении или увеличении pH стремятся к переходу в гидроксоионы, например, вида $[Ln(OH_2)_{n-1}(OH)]^{2+}$ или $[Ln(OH_2)_{n-2}(OH)_2]^{+}$, которые свойственны всем РЗЭ [11]. Образование гидроксидов для большинства РЗЭ начинается уже в слабокислой или нейтральной среде. К примеру значение pH осаждения гидроксида $Gd(OH)_3$ составляет 6.83. В то же время при pH ~ 5.04 [2] осаждаются гидроксокомплексы типа гидроксохлорида, если осаждение ведется из хлоридных растворов, например описаны хлоргидроксиды $Gd(OH)_2Cl$ [2, 12].

В связи с работами по изучению пленок Ленгмюра–Блоджет определенное значение имеет получение достоверных знаний о составе и строении ближнего окружения ионов Ln^{3+} в разбавленных растворах и в широком интервале pH. Это важно, так как сформированные при различных pH пленки [13] имеют различающиеся свойства. Пожалуй, единственным приемлемым методом для наблюдения за поведением ионов РЗЭ в разбавленных растворах является ЭПР-спектроскопия на Gd^{3+} [14].

За последние 40 лет спектры ЭПР ионов Gd^{3+} изучались достаточно интенсивно [15]. Это обусловлено в том числе тем, что с точки зрения возможности регистрации и интерпретации сигнала ЭПР гадолиний представляет собой удобный элемент. В противоположность другим ионам РЗЭ сигнал ЭПР от Gd^{3+} можно наблюдать при комнатной температуре, что обусловлено его чисто спиновым ($^8S_{7/2}$) основным состоянием и, следовательно, медленной спин-решеточной релаксацией. Гадолиний обычно имеет единственное состояние окисления. Эти свойства гадолиния обусловили, в частности, его использование в качестве ЭПР-зонда для исследования кондо-систем [16], высокотемпературных сверхпроводников [17] и в ряде других случаев. Твердые соединения гадолиния – основные объекты исследований методом ЭПР. В частности, именно твердый гидроксид гадолиния в свое время был предметом серии работ (см., например, [18]). В то же время сведений об исследованиях методом ЭПР растворов солей гадолиния мы не обнаружили[1].

[1] За исключением старого и малодоступного сообщения [19] об изучении жидких и замороженных растворов солей гадолиния.

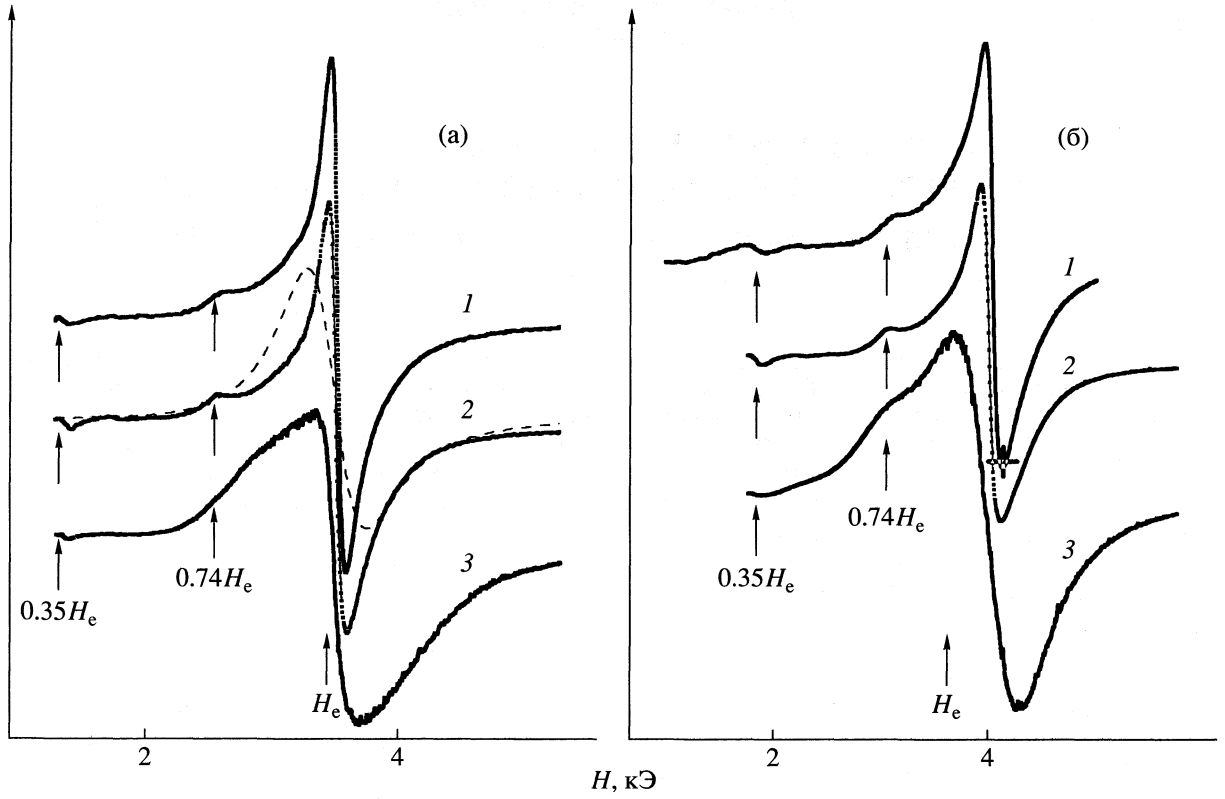


Рис. 1. Спектры ЭПР замороженных водных растворов ацетата (а) и хлорида (б) гадолиния при 77 K и различных концентрациях c_{Gd} (а: *1* – 5×10^{-4}, *2* – 10^{-1}, *3* – 3 моль/л; б: *1* – 5×10^{-4}, *2* – 10^{-1} *3* – 1.5 моль/л) и pH (а: *1* – 1.6, *2* – –0.5, *3* – 1; б: *1* – 1.95, *2* – –0.3, *3* – 1); пунктиром – спектр ЭПР при комнатной температуре для $c_{Gd} = 10^{-1}$ моль/л; H_e = 3480 Э – резонансное поле линии ДФПГ.

В связи с изложенным целью настоящей работы являлось исследование растворов солей Gd^{3+} методом ЭПР и получение данных о поведении ионов Gd^{3+} в разбавленных растворах в широком интервале pH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали гидратированные хлорид и ацетат гадолиния, которые получали растворением оксида гадолиния (с содержанием суммы других РЗЭ менее 0.001%) в соответствующей кислоте и кристаллизацией гидратов при упаривании. Растворы хлорида гадолиния получали растворением кристаллогидрата $GdCl_3$ в воде, подкисленной HCl ("ос. ч.") до необходимого значения pH. Растворы ацетата получали растворением соответствующего ацетата в воде, содержащей необходимое количество уксусной кислоты ("х. ч.").

Измерения pH проводили на потенциометре фирмы "RADIOMETER" (Дания) марки pH-M26 с комбинированным стеклянным электродом GK2321C той же фирмы (калибровку осуществляли по серии стандартных растворов с известным pH).

В работе применяли спектрометр ЭПР марки "VARIAN E-4" (*X*-диапазон, постоянное магнитное поле в интервале 250–6000 Э; резонансная частота ~9.1 ГГц). Использовали три варианта методики записи спектра. В первом – кварцевую ампулу с изучаемым раствором постепенно (в течение 3–5 мин) замораживали жидким азотом, а затем помещали в резонатор с наливным азотным криостатом. Во втором варианте ампулу с раствором медленно (≈10 K/мин) замораживали в токе паров азота в "продувном" криостате, размещенном в резонаторе. Третий вариант методики заключался в том, что температура опыта варьировалась в интервале ~100–290 K (в потоке азота). Стабилизацию температуры с точностью не хуже 1 K обеспечивали изотной термоприставкой фирмы "VARIAN". Особенностей спектров ЭПР, связанных со способом замораживания раствора, не обнаружено.

В качестве стандарта при расчете *g*-факторов линий использовали ДФПГ (g = 2.0037). Погрешность определения резонансного поля обусловлена в основном шириной линии и для *g*-факторов не превышала 1%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные спектры ЭПР растворов хлорида и ацетата гадолиния при различных кон-

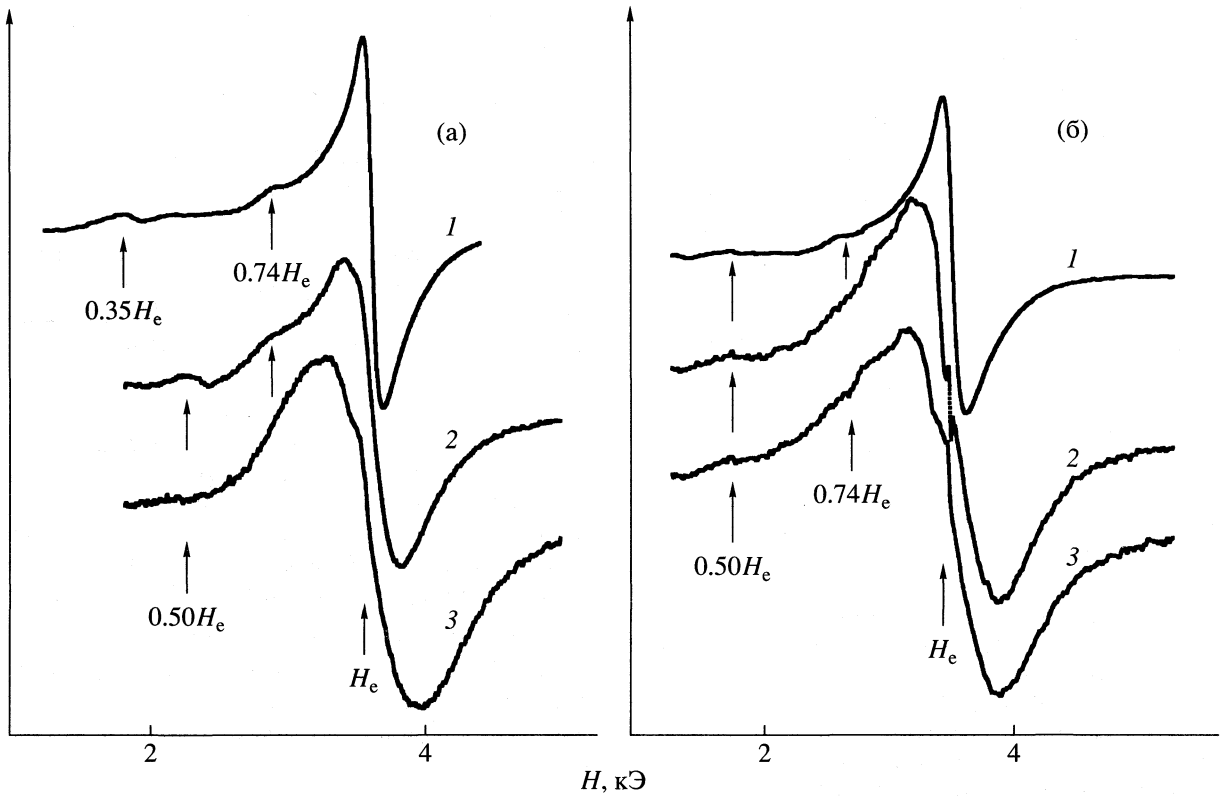


Рис. 2. Спектры ЭПР замороженных водных растворов ацетата (а) и хлорида (б) гадолиния при 170 K, $c_{Gd} = 5 \times 10^{-4}$ моль/л и различных pH (а: *1* – 1.95, *2* – 3.07, *3* – 4.46; б: *1* – 1.95, *2* – 3.25, *3* – 4.10); H_e = 3480 Э – резонансное поле линии ДФПГ.

центрации, температуре и pH представлены на рис. 1 и 2. Наиболее простой вид имеют спектры при низких значениях pH и малых концентрациях гадолиния. На рис. 1 показаны спектры ЭПР замороженных водных кислых растворов (pH ~ 0–2) ацетата (а) и хлорида (б) гадолиния с концентрациями от 5×10^{-4} моль/л до 3 моль/л при 77 K. Спектр состоит из интенсивной, главной линии в поле, отвечающем $g \approx 2.00$, и двух гораздо более слабых линий в полях, отвечающих $g \approx 2.7$ и 5.7 соответственно. При низкой концентрации раствора ширина первой линии составляет 130 ± 10 Э при $g = 2.02$. С ростом c_{Gd} от 5×10^{-4} моль/л до 10^{-1} моль/л вид спектра меняется незначительно. При $c_{Gd} > 1.5$ моль/л (кривые *3*) линии спектра заметно уширяются, особенно главная. Различие между растворами ацетата и хлорида не очень значимо, хотя при прочих равных условиях в хлоридных растворах линии ЭПР несколько шире, чем в ацетатных. Уширение линий происходит и с ростом температуры. На рис. 1а пунктиром показан спектр ЭПР раствора ацетата гадолиния при 300 K и $c = 10^{-1}$ моль/л (pH = –0.5). Приведенные спектры характеризуются асимметричностью относительно поля H_e, отвечающего $g = 2.00$: в меньших полях спектр содержит малоинтенсивные дополнительные линии при отсутствии особенностей в больших полях (до $1.5H_e$).

На рис. 2 даны спектры ЭПР замороженных водных растворов ацетата (а) и хлорида (б) гадолиния с концентрацией 5×10^{-4} моль/л при 170 K и разных pH. Отметим, что с ростом pH форма спектра меняется. Наиболее интенсивная линия уширяется и приобретает тонкую структуру с частично разрешенной (рис. 2б) центральной узкой компонентой шириной $\Delta H = 30$ Э и $g = 2.02$. Кроме слабых линий, обсуждавшихся при рассмотрении рис. 1, в спектрах рис. 2 при росте pH становится заметной линия в половинном поле $H = 0.5H_e$. Из сравнения спектров ацетата и хлорида (рис. 2) следует, что ацетатные растворы демонстрируют несколько бóльшую чувствительность к изменению pH в диапазоне pH 2–4.5, чем хлоридные.

Спектр ЭПР иона Gd^{3+} в предположении чисто спинового основного состояния должен представлять собой синглетную изотропную линию с $g \simeq 2.00$ [15]. Однако учет влияния кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия (последнее приводит к примешиванию к основному состоянию ближнего низколежащего состояния с ненулевым орбитальным моментом) [14] вызы-

Некоторые результаты численного расчета расщепления основного уровня иона Gd^{3+} кубическим кристаллическим и магнитным полями

W, ε_z	x	H/H_e	P, усл. ед.
1	0.70	0.33	1.13
–	–	0.73	1.96
–	–	1.02	1.14
0.09	0.16	0.36	1.28
–	–	0.50	1.04
0.1	0	3.54	1.24
2	0.78	0.33	1.13
–	–	0.74	0.74
–	–	1.00	1.13

Обозначения: H/H_e – резонансное поле, P – вероятность перехода.

вает эффект расщепления основного состояния и появление тонкой структуры. Хотя физический механизм расщепления чисто спинового основного состояния до сих пор не вполне ясен, для краткости этот эффект называют расщеплением в кристаллическом поле (crystal field – CF), аналогично состояниям с ненулевым вкладом орбитального момента. Формально расчет влияния кристаллического поля на спектр ЭПР сводится к квантово-механической задаче с использованием теории возмущений. Для случая Gd^{3+} в качестве базисных функций выступают восемь собственных функций оператора проекции спина на выделенную ось S_z:

$$\varphi = |-7/2\rangle, |-5/2\rangle, \ldots, |+5/2\rangle, |+7/2\rangle. \quad (1)$$

Возмущающий гамильтониан для магнитного поля, направленного по оси z имеет вид

$$W = \mu_Б g S_z H_z + W_{CF}, \quad (2)$$

где первое слагаемое отвечает зеемановскому взаимодействию, а второе – влиянию локального окружения (CF). Слагаемое W_{CF} в общем виде может быть представлено в виде суммы

$$W_{CF} = \sum B_n^m O_n^m, \quad (3)$$

$n = 0, 2, 4, 6$; $m = 0, \pm1, \pm2, \pm n$. Здесь коэффициенты B_n^m – параметры кристаллического поля, а O_n^m – эквивалентные спиновые операторы Стевенса [14].

В зависимости от симметрии окружения в ряду (3) некоторые из слагаемых могут обратиться в нуль. Так, для кубической симметрии (группы O, T_d, O_h):

$$W_{CF} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^0), \quad (4)$$

для тетрагональной симметрии (группы D_4, C_{4v}, D_{2d}, D_{4h}):

$$W_{CF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4. \quad (5)$$

Значения параметров кристаллического поля по абсолютной величине, как правило уменьшаются с ростом n.

Нами проводились расчеты по определению вида спектра ЭПР иона со спином $S = 7.2$ в кубическом кристаллическом поле. Полное аналитическое решение задачи на собственные значения

$$W\varphi = \varepsilon\varphi \quad (6)$$

для рассматриваемого случая в литературе отсутствует, поэтому уровни энергии и вероятности переходов искались в численном виде. Для диагонализации матриц использовался стандартный метод вращения Якоби. При сеточной прогонке на компьютере возникает проблема отсутствия ограничений на величину параметров B_n^m. Частично она решается при помощи введения новой параметризации [20, 21]. В работе [20] показано, что гамильтониан (4) может быть представлен в виде

$$W_{CF} = W[(x/F_4)(O_4^0 + 5O_4^4) + ((1 - |x|)/F_6)(O_6^0 - 21O_6^4)], \quad (7)$$

где параметр x ограничен: $-1 < x < +1$.

Таким образом, параметр W определяет энергетическую шкалу (масштаб) расщепления уровней, а параметр x – относительное расположение уровней. В случае $S = 7/2$ мультиплет расщепляется в кристаллическом поле кубической симметрии на два дублета и квартет. Магнитное поле снимает вырождение уровней (см. рис. 3). Параметры кристаллического поля изменялись в диапазоне: $W = (10^{-5}–1)$ (в единицах энергии Зеемана $\varepsilon_z = 2\mu_Б H_e \approx 0.4$ K) с шагом от 10^{-5} до 0.1 (в зависимости от интервала варьирования); $x = -1, +1$ с шагом 0.02. При расчете определялись уровни энергии ε_j, соответствующие им волновые функции и вероятности переходов $\varepsilon_j \longrightarrow \varepsilon_j$. Результаты для некоторых значений параметров представлены в таблице и отражены на рис. 3. В таблице указаны переходы с вероятностью не ниже 10^{-1} (от интенсивности наиболее вероятного перехода) и в интервале полей $0.1 < H < 1.5H_e \approx 6$ кЭ, достижимых в наших экспериментах. Резонанс определяется условием $||\varepsilon_i - \varepsilon_j| - \varepsilon_z| < 10^{-3}$.

На рис. 3а представлены зависимости энергий расщепленных кубическим полем уровней состояния $S_{7/2}$ от магнитного поля (параметры поля: $W^0 = 1$ и $x = 7.0 \times 10^{-1}$, стрелками показаны наиболее интенсивные разрешенные переходы). Веро-

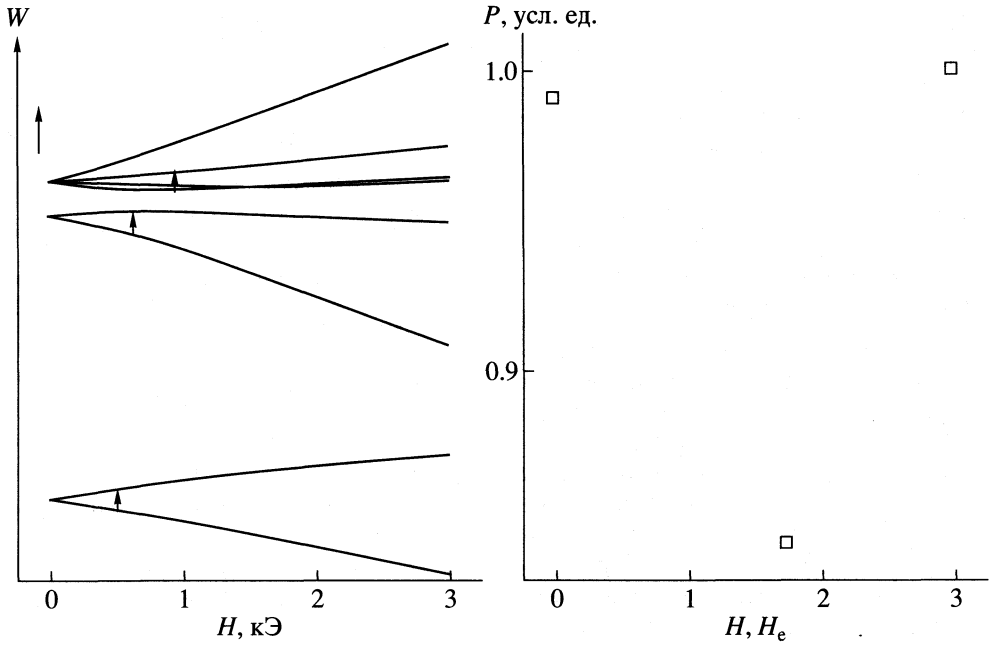


Рис. 3. Зависимости энергий расщепленных кубическим полем уровней состояния $S_{7/2}$ от магнитного поля (стрелками показаны наиболее интенсивные разрешенные переходы) и вероятности переходов.

ятности переходов в виде графика представлены на рис. 3б.

Расчеты показали, что в рамках кубической симметрии для получения характерного вида спектра ЭПР (отсутствие линий в высоких полях и достаточно развитая структура в низких), величина параметра W должна быть больше некоторого критического значения. По нашим оценкам, оно составляет $W_{крит} \simeq 0.1\varepsilon_z$. При меньших значениях W практически при всех x наблюдаются линии ЭПР в интервале $H_e < H < 1.5H_e$, отсутствующие в экспериментальных спектрах. Указанное $W_{крит}$ соответствует значению параметра B_4^0 кристаллического поля, составляющему $\sim 5 \times 10^{-3}$ см$^{-1}$, что примерно на порядок больше чем для примесного иона Gd^{3+} в этилсульфатах РЗЭ [22].

Проведенные расчеты демонстрируют нетривиальность задачи согласования расчетных и наблюдаемых линий спектров ЭПР одновременно по положению в спектре и по относительной интенсивности. Это касается даже наиболее простых спектров, наблюдающихся для кислых и наименее концентрированных растворов солей гадолиния. Наилучшего согласования по положению линий удается достичь с использованием следующих параметров: $B_4^0 = 1.2 \times 10^{-2}$ см$^{-1}$ и $B_6^0 = 2.4 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$. Однако расчетные интенсивности линий с найденными в эксперименте согласуются хуже (рис. 1, 2). Мы полагаем, что основной причиной такого положения может быть одновременное присутствие в спектрах ЭПР сигналов от нескольких (по крайней мере, двух) типов центров. Центры первого типа характеризуются достаточно сильным кубическим кристаллическим полем, что обусловливает появление линий в слабых полях. Для центров второго типа (их, судя по интенсивности центральной линии рис. 1, большинство) кристаллическое поле должно быть гораздо более слабым, а соответствующий спектр ЭПР должен состоять из единственной синглетной линии с $g \approx 2.00$.

В качестве основного иона, который присутствует в кислых растворах, мы принимаем кубический комплексный аква-ион состава $[Gd(OH_2)_8]^{3+}$ (симметрия O). Его существование следует из данных структурного исследования концентрированных растворов (~3 моль/л) хлоридов РЗЭ [5–9].

Уменьшение кристаллического поля при постоянном среднем расстоянии металл–лиганд может быть связано с уменьшением эффективного заряда лигандов. Не исключены, например, обмен молекулами воды между растворителем и комплексом или структурная нежесткость координационного полиэдра комплекса. Последняя может быть вызвана переходом куб ⟷ архимедова антипризма, т.е. поворотом одной плоскости куба относительно противолежащей на 45° ($O \longleftrightarrow D_{4d}$). Если такие переходы происходят достаточно часто, это эквивалентно как бы размазыванию заряда вокруг центрального иона. Наложение двух форм сигналов и дает суммарный фиксируемый сигнал.

Отметим, что наблюдающееся уширение центральной и наиболее интенсивной линии в спект-

ре ЭПР растворов при pH < 2 и c_{Gd} ~ 3 моль/л по сравнению с сигналом при $c_{Gd} \sim 10^{-4}$ моль/л естественно связать со спин-спиновым взаимодействием соседних парамагнитных центров в вязкой системе при высокой степени координации молекул воды ионами Gd^{3+}, Cl^- (как это следует из [7–9]) или CH_3COO^-. Подчеркнем, что это относится к очень кислым растворам, когда наиболее вероятно существование аква-иона гадолиния независимо от концентрации раствора (рис. 1).

С ростом pH (>2) в растворах при $c_{Gd} \sim 10^{-4}$ моль/л (рис. 2) наблюдаются уширение наиболее интенсивной линии спектра и появление новых малоинтенсивных линий в слабых полях. Причиной этому может быть аксиальное искажение полиэдра за счет образования в растворах хлорида гадолиния аква-гидроксокомплексов, например, типа $[Gd(OH)(OH_2)_7]^{2+}$ или $[Gd(OH)_2(OH_2)_6]^+$. В растворах ацетата гадолиния вероятно существование гидроксоацетатных комплексов. Понижение кубической симметрии до аксиальной может приводить к дополнительной слабо разрешенной тонкой структуре центральной интенсивной линии спектра, не расщепленной кубическим кристаллическим полем.

Существование при pH > 2 только хлоридных или только ацетатных комплексов маловероятно. Действительно, судя по значениям констант устойчивости, гидроксоформы ($\lg K_1$ мономерного иона $GdOH^{2+}$ составляет 8.20 в воде и 8.34 – в тяжелой воде [11]) должны быть существенно устойчивее и хлоридных, и ацетатных комплексов (pK_1 хлоридного комплекса Ce^{3+} составляет 0.22; по данным ионного обмена pK_1 для ацетатного комплекса Gd^{3+} = 1.82, $pK_{1,2}$ = 3.13, $pK_{1,2,3}$ = 3.95 [23]), в связи с чем рассчитывать на их образование не приходится.

Более подробная интерпретация спектров ЭПР растворов солей гадолиния по имеющимся данным затруднительна. Сложность интерпретации экспериментальных данных связаны: с трудностями численного расчета расщеплений в кристаллическом поле при использовании трех- или четырехпараметрических расчетных схем (т.е. при учете большего числа параметров кристаллического поля B_n^m), а также с невысоким разрешением экспериментальных спектров[2].

Авторы выражают признательность профессору Якобу Бору (Технический университет, Дания) за интерес к работе и ценное обсуждение.

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 96-02-18127, 96-03-33766 и частично № 96-03-33285).

[2] Возможно разрешение удастся увеличить проведением эксперимента при температуре жидкого гелия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gmelin Handbuch der Anorgan.* Chem., Sc, Y, La–Lu. Berlin: Springer Verlag, 1982, V. D3. P. 1; Ibid. 1979. V. B7. P. 13; Ibid. 1976. V. C2. P. 62.
2. *Аксельруд Н.В.* // Химия растворов редкоземельных элементов. Вып. III. Киев: Изд. АН УССР, 1962. С. 3.
3. *Marezio M., Plettinger H.A., Zachariazen W.H.* // Acta. Cryst. 1961. V. 16. P. 234.
4. *Бельский Н.К., Стручков Ю.Т.* // Кристаллография. 1965. Т. 10. С. 15.
5. *Johansson G., Wakita H.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 3047.
6. *Marques M.I. de B., Marques M.A., Rodrigues J.R.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. P. 7679.
7. *Habenschuss A., Spedding F.H.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 3758.
8. *Habenschuss A., Spedding F.H.* // Ibid. 1979. V. 70. P. 2797.
9. *Habenschuss A., Spedding F.H.* // Ibid. 1980. V. 73. P. 442.
10. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс ионов переходных металлов. М.: Мир, 1973.
11. *Amaya T., Kakihana H., Maeda M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1973. V. 46. P. 1720; P. 2889.
12. *Клевцов П.В., Бембель В.М., Гранкина З.А.* // Журн. структур. химии. 1969. Т. 10. С. 638.
13. *Tishin A.M., Koksharov Yu.A., Bohr J., Khomutov G.B.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 11064.
14. *Альтшуллер С.А., Козырев Б.М.* Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972.
15. *Newman D.J., Urban W.* Advances in Physics / Ed. by D.H. Martin. 1975. V. 24. P. 793.
16. *Taylor R.H.* // Ibid. P. 681.
17. *Кошта А.А., Швачко Ю.Н., Романюха А.А., Устинов В.В.* // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. С. 629.
18. *Skjeltrop A.T., Catanese C.A., Meissner H.E., Wolf W.P.* // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 2062.
19. *Гарифьянов Н.С.* Дис. ... докт. хим. наук. Казань: Казанский ун-т, 1964.
20. *Lea K.R., Leask M.J.M., Wolf W.P.* // J. Phys. Chem. Solids. 1962. V. 23. P. 1381.
21. *Walter U.* // Ibid. 1984. V. 45. P. 401.
22. *Gerkin R.F., Rogers W.J.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 3764.
23. *Костромина Н.А., Яцимирский К.Б.* Химия координационных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наук. думка, 1966.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1433–1437

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.16

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ: ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМАХ ZrO_2–In_2O_3, ZrO_2–In_2O_3–Tl_2O_3 И ZrO_2–In_2O_3–CaO

© 2000 г. А. Л. Ивановский, С. В. Окатов

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

Поступила в редакцию 15.04.99 г.

Зонным методом сильной связи в модели 24-атомной сверхячейки исследованы электронная энергетическая структура и природа химической связи во флюоритоподобных твердых растворах в системах ZrO_2–In_2O_3, ZrO_2–In_2O_3–Tl_2O_3 и ZrO_2–In_2O_3–CaO. На основе квантово-химических расчетов показано, что наиболее устойчивыми состояниями обладают кристаллы, содержащие в своем объеме комплексы: гетеровалентные примеси (In, Tl, Ca) – кислородная вакансия. Обсуждена роль данных комплексов в нелинейном поведении ионной проводимости и фазовых превращениях в системах в зависимости от концентрации примеси. Предположено, что одним из возможных фазовых переходов является политипообразование.

Многокомпонентные твердые растворы (ТР) на основе диоксида циркония и оксидов металлов II, III подгрупп (M^{II}, M^{III} = Ca, Mg, Y, редкоземельные металлы (РЗМ)) широко используются для создания тугоплавких материалов с электронной и ионной проводимостью.

Хорошо известно, что гетеровалентное легирование ZrO_2 указанными металлами способствует стабилизации высокотемпературной флюоритоподобной (F) модификации диоксида циркония; соответствующие ТР являются эффективными твердыми электролитами с высокой кислородной проводимостью [1–3]. Их примечательной особенностью является немонотонная зависимость ионной проводимости от концентрации допантов, которая, проходя через максимум, уменьшается с ростом содержания в составе ТР примесей металлов M^{II}, M^{III}. Качественные модели, предлагаемые для объяснения данного эффекта, изложены, например, в [1].

В последние годы выполнен ряд работ [4–8], где роль гетеровалентных примесей замещения в процессах полиморфных превращений ZrO_2 и стабилизации F-фазы диоксида, а также вопросы ионного транспорта в системах ZrO_2–CaO, ZrO_2–MgO и ZrO_2–Y_2O_3 рассматриваются с позиций электронного строения и теории химической связи в твердых телах. Основой анализа при этом служат параметры электронного энергетического спектра (ЭЭС) системы, получаемые современными методами вычислительной квантовой химии в зонном или кластерном подходах. Так, стабилизация флюоритоподобной фазы в системе ZrO_2–CaO объясняется ростом степени ковалентности связей Zr–O, в системе ZrO_2–Y_2O_3 – образованием прочных химических связей Y–O [8]. Нелинейность ионной проводимости в этих системах относят за счет кластеризации примесей, что приводит к фазовым превращениям и способствует снижению эффективной концентрации кислородных вакансий, играющих основную роль в механизме ионной проводимости.

Наряду с Ca, Mg, Y, РЗМ, в качестве гетеровалентных примесей, стабилизирующих проводящую фазу F-ZrO_2, могут вступать непереходные металлы IIIб-подгруппы – Ga, In, Tl. Цикл экспериментальных работ по изучению фазовых равновесий в системе ZrO_2–In_2O_3 и концентрационных зависимостей проводящих свойств данных ТР выполнен авторами [9–12]. Установлено, что область гомогенности флюоритоподобных ТР составляет 6–22.5 мол. % In_2O_3; данные растворы являются ионными проводниками. С увеличением содержания In_2O_3 образуются гетерофазные композиции со смешанным ионно-электронным типом проводимости.

В настоящей работе приведены результаты квантово-химических расчетов электронного строения и индексов химической связи для флюоритоподобных ТР в системе ZrO_2–In_2O_3. Полученные данные используются для обсуждения структурного состояния, фазовых соотношений и характеристик ионной проводимости. Расчеты продолжены для более сложных псевдотройных систем ZrO_2–In_2O_3–Tl_2O_3 и ZrO_2–In_2O_3–CaO, сведениями об экспериментальных исследованиях которых мы не располагаем.

В качестве расчетного использован зонный метод сильной связи с параметризацией матричных элементов гамильтониана по схеме Хюккеля [13, 14]. Результатами расчетов являются плотности зонных состояний (ПС), величины полных

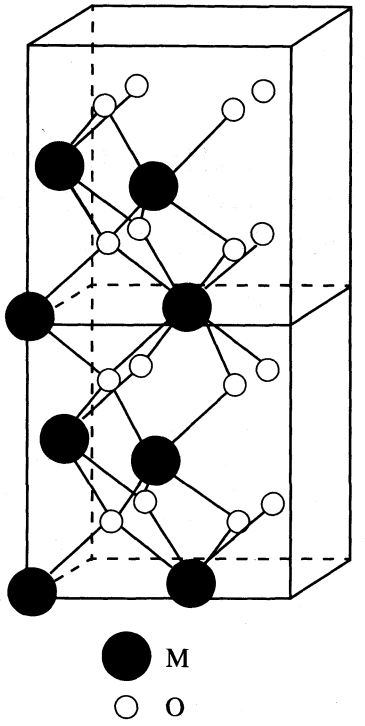


Рис. 1. Сверхячейка в структуре F-ZrO_2.

энергий систем ($E_п$) и заселенности перекрывания кристаллических орбиталей (ЗПКО) – зонный аналог интегралов перекрывания атомных орбиталей (см. обзор [15]).

Высокотемпературная фаза F-ZrO_2 описывалась с использованием 24-атомной сверхячейки Zr_8O_{16} (рис. 1). Межатомные расстояния соответствовали приводимым в [2]. Размеры сверхячейки позволяют рассмотреть основные факторы, определяющие зонную структуру ТР на основе F-ZrO_2, при гетеровалентном замещении атомов Zr на атомы In, Tl, Ca. Таковыми являются состав ТР, а также распределение разносортных атомов и кислородных вакансий по узлам соответствующих подрешеток – структурные эффекты атомного упорядочения.

Первичная стадия внедрения гетеровалентных примесей (M^{III} = In, Tl) моделировалась с помощью ячейки $Zr_7M^{III}O_{16}$. Реальные ТР являются кислороддефицитными фазами и образуются по реакции $ZrO_2 + M^{III}_2O_3 \longrightarrow Zr_{1-x}M^{III}_xO_{2-x/2}V_{x/2}$, где V – кислородные вакансии. Отсюда флюоритоподобные ТР в системе ZrO_2–In_2O_3 рассчитывались с использованием ячейки $Zr_6In_2O_{15}V$, соответствующей формульному составу $Zr_{0.75}In_{0.25}O_{1.875}$.

Размеры выбранной сверхячейки допускают несколько вариантов взаимного размещения дефектов – примесных атомов и кислородной вакансии – по узлам соответствующих подрешеток,

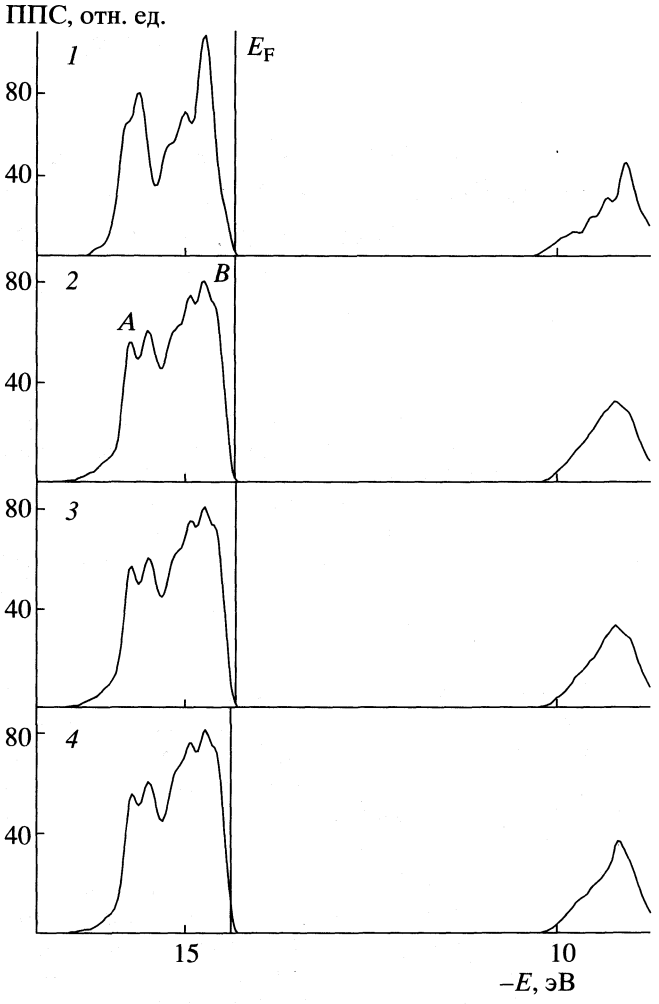


Рис. 2. Полные плотности электронных состояний (ППС) кристаллов: *1* – F-ZrO_2, *2* – $Zr_{0.75}In_{0.25}O_{1.875}$, *3* – $Zr_{0.75}In_{0.125}Tl_{0.125}O_{1.875}$, *4* – $Zr_{0.75}In_{0.125}Ca_{0.125}O_{1.875}$.

что позволяет непосредственно сравнить энергетическую структуру ТР идентичного состава, различающихся типами атомного упорядочения, среди которых рассмотрены кластеризация примесей, образование диполей примесь–вакансия или комплекса примесный кластер–вакансия. Аналогичные модели использованы при расчетах энергетической структуры ТР в системах ZrO_2–Tl_2O_3, ZrO_2–In_2O_3–Tl_2O_3 и ZrO_2–In_2O_3–CaO. Для случая псевдотройных систем сверхячейки $Zr_6InTlO_{15}V$, $Zr_6InCaO_{15}V$ описывали составы твердых растворов $Zr_{0.75}In_{0.125}Tl_{0.125}O_{1.875}$ и $Zr_{0.75}In_{0.125}Ca_{0.125}O_{1.875}$ соответственно.

На рис. 2 представлены полные плотности зонных состояний F-ZrO_2, а также упомянутых твердых растворов на основе диоксида циркония для атомных конфигураций сверхячеек, отвечающих наиболее устойчивым энергетическим состояниям систем (см. ниже). Сопоставление с имеющимися результатами расчетов зонной струк-

туры F-ZrO_2 [5–8, 16, 17] показывает, что используемый метод сильной связи вполне разумно воспроизводит основные особенности ЭЭС диоксида. Валентная зона F-ZrO_2 образована O2*p*-состояниями с вкладами Zr4*d*-состояний, нижний край зоны проводимости содержит, в основном, Zr4*d*,5*s*-состояния. Запрещенная щель (ΔE_g) составляет ~3.92 эВ, что неплохо согласуется с теоретическими оценками (2.75 [15], 2.95 [16], 4.93 эВ [17]) и экспериментальными данными (3.84–6.1 эВ, см. [15–17]). Расчеты ЗПКО показали, что ковалентная составляющая связи в F- ZrO_2 определяется гибридизацией Zr4*d*–O2*p*-состояний, заселенности связей Zr–Zr и O–O пренебрежимо малы (рис. 3).

Гетеровалентное замещение In ⟶ Zr (ячейка $Zr_6In_2O_{15}V$) несколько трансформирует профиль ПС диоксида за счет примешивания к нижнему краю валентной зоны (ВЗ) In5*s*,5*p*-состояний, что наиболее отчетливо проявляется в образовании пика *A*, рис. 2. В прифермиевской области спектра субструктура ПС (пик *B*, рис. 2) отражает повышение концентрации высокоэнергетических Zr4*d*-состояний, когда часть этих состояний в результате "разрыва" Zr–O-связей (при образовании кислородных вакансий) переходят в более высокоэнергетическую область ЭЭС. Сходный характер имеют ЭЭС твердых растворов ZrO_2–In_2O_3–Tl_2O_3 и ZrO_2–In_2O_3–CaO, рис. 2. В последнем случае получено металлическое состояние системы, когда ВЗ заполнена частично. Дефицит электронов объясняется тем, что использована сверхячейка, соответствующая стехиометрии ТР с участием элементов III группы. Более корректное описание данной системы предполагает учет переменной концентрации кислородных вакансий в соответствии с содержанием в ТР кальция, т.е. необходим выбор сверхячейки для фазы состава: $Zr^{4+}_{1-x-y}In^{3+}_xCa^{2+}_yO_{2-x/2-y}V_{x/2+y}$.

Прежде чем обратиться к анализу псевдотройных систем, обсудим взаимосвязь между возможными структурными состояниями твердых растворов $Zr_{0.75}In_{0.25}O_{1.875}$ и энергетическими характеристиками этих систем. Зонные энергии ($E_п$) приведены в таблице и соответствуют следующим атомным конфигурациям в сверхячейке: 1 – атомы индия расположены в соседних узлах металлической подрешетки и образуют кластер (In_2), кислородная вакансия при этом находится на максимальном (в ячейке) удалении; 2 – ячейка содержит

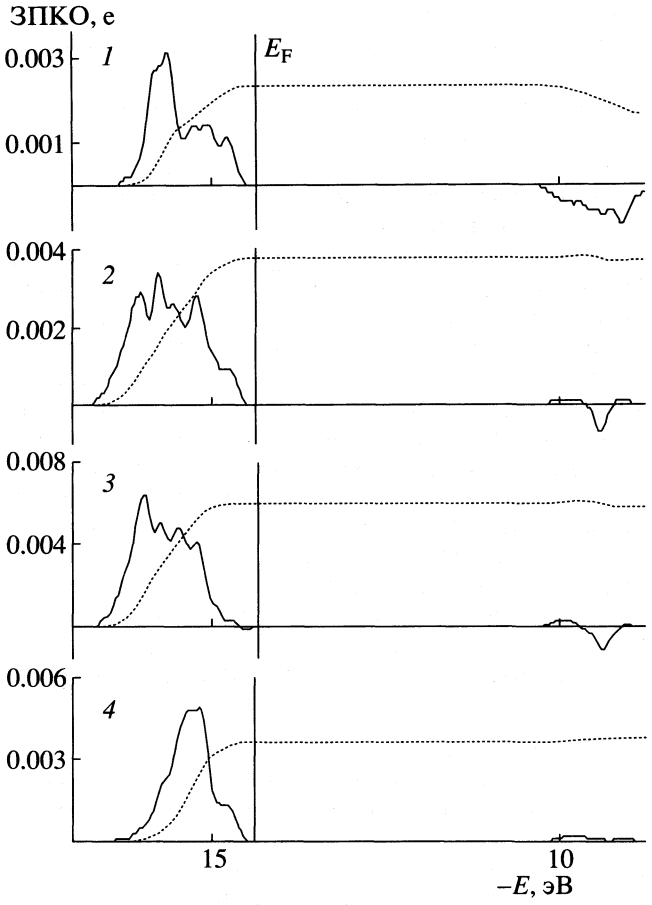


Рис. 3. Заселенности перекрывания кристаллических орбиталей вдоль (ЗПКО) линий связей (в кристаллах): *1* – Zr–O (F-ZrO_2), *2* – In–O ($Zr_{0.75}In_{0.25}O_{1.875}$), *3* – Tl–O ($Zr_{0.75}In_{0.125}Tl_{0.125}O_{1.875}$), *4* – Ca–O ($Zr_{0.75}In_{0.125}Ca_{0.125}O_{1.875}$).

Полные энергии ($E_п$, эВ) и ЗПКО (е) отдельных связей в сверхячейках, моделирующих составы ТР на основе F–ZrO_2

Ячейка*	Тип упорядочения**	Состав ТР	$-E_п$	ЗПКО		
				Zr–O	In–O	(Tl, Ca)–O
Zr_8O_{16}	–	ZrO_2	2512.61	0.2192	–	–
$Zr_6In_2O_{15}V$	1	$Zr_{0.75}In_{0.25}O_{1.875}$	2352.16	0.2168	0.0787	–
$Zr_6In_2O_{15}V$	2	$Zr_{0.75}In_{0.25}O_{1.875}$	2352.55	0.2172	0.0859	–
$Zr_6In_2O_{15}V$	3	$Zr_{0.75}In_{0.25}O_{1.875}$	2352.94	0.2162	0.0928	–
$Zr_6InTlO_{15}V$	3	$Zr_{0.75}In_{0.125}Tl_{0.125}O_{1.875}$	2352.14	0.2158	0.0932	0.0851
$Zr_6InCaO_{15}V$	3	$Zr_{0.75}In_{0.125}Ca_{0.125}O_{1.875}$	2335.67	0.2195	0.0936	0.0405

* Кислородная вакансия.

** 1–3 – варианты упорядочения дефектов в сверхячейке, см. текст.

диполь индий–вакансия (в соседних узлах), второй атом In – максимально удален; 3 – все дефекты расположены рядом, образуют в кристалле комплексы In_2–V. Как следует из таблицы, зонная энергия ТР растет (по абсолютной величине) в ряду $E_п(1) < E_п(2) < E_п(3)$. В той же последовательности возрастает ЗПКО примесь–матрица. Следовательно, наименее стабильным является "изолированное" состояние вакансии (конфигурация 1). Из расчетов следует, что вакансии склонны к образованию диполей (конфигурация 2), которые затем ассоциируются в комплексы In_2–V (конфигурация 3), что прямо свидетельствует об энергетической целесообразности упорядочения дефектов в объеме F-ZrO_2 так, чтобы они располагались в соседних узлах решетки, т.е. образовывали комплексы. Этот факт, непосредственно вытекающий из зонных расчетов энергетических характеристик кристаллов, является, на наш взгляд, основным при интерпретации причин возникновения концентрационных неоднородностей в объеме ТР и возможных фазовых превращений при увеличении содержания в системе стабилизирующего оксида In_2O_3.

В работах [9–11] исследованы некоторые механизмы фазовых превращений флюоритоподобных ТР. Отмечена возможность выделения оксида In_2O_3 на границах зерен, указано также на вероятность концентрационных перераспределений In_2O_3 между фазами на основе ZrO_2 и In_2O_3.

Мы полагаем, что еще одним направлением фазовых превращений в системе ZrO_2–In_2O_3 может явиться развитие политипообразования и формирование так называемых концентрационных политипов, см. обзор [18]. При этом кластеры типа In_2–V можно рассматривать как "зародыши" процесса концентрационного расслоения твердого раствора $(ZrO_2)_x(In_2O_3)_y$. Образующиеся длиннопериодные слоистые структуры будут включать "блоки" различного химического состава – ZrO_2 и In_2O_3, а формульный состав каждого политипа можно представить как $m(ZrO_2)n(In_2O_3)$, где m, n – целые числа. Очевидно, подобные политипы будут обладать смешанной электронно-ионной проводимостью. Отметим, что политипообразование на основе ZrO_2 (для системы ZrO_2–ZrN) обнаружено в работах [19, 20].

Расчеты индексов химической связи (таблица) свидетельствуют, что характер межатомных взаимодействий, присущий F-ZrO_2 (см. выше), для флюоритоподобных ТР в системе ZrO_2–In_2O_3 сохраняется: наиболее заселенными остаются связи анион–катион, тогда как ЗПКО анион–анион, катион–катион (Zr–Zr, Zr–In, In–In, O–O) пренебрежимо малы. Следует учитывать различие природы анион-катионных связей в ТР, образуемых гибридизацией O2p–Zr4d (Zr–O) или O2p–In5s, 5p(In–O)-орбиталей. По своей величине ЗПКО парных связей In–O меньше, чем Zr–O. Из таблицы следует, что для сверхячейки $Zr_6In_2O_{15}V$ (наиболее стабильная конфигурация 3) по отношению к иным вариантам атомного упорядочения (1, 2) ЗПКО In–O – максимальна, что в терминах теории химической связи может быть интерпретировано как свидетельство наиболее устойчивого состояния комплекса (In_2–V). С другой стороны, образование комплекса (In_2–V) приводит к ослаблению связей Zr–O в сверхячейке (относительно иных вариантов упорядочения дефектов) (таблица). Это может рассматриваться как фактор, способствующий фазовым превращениям, например, полиморфным переходам F-ZrO_2 в более устойчивые модификации (моноклинную или тетрагональную), в микрообластях ТР, обедненных стабилизирующим оксидом.

Применительно к вопросам ионной проводимости ТР проведенный анализ энергетических состояний и параметров химической связи в флюоритоподобных твердых растворах ZrO_2–In_2O_3 позволяет утверждать, что немонотонная зависимость ионного транспорта от концентрации стабилизирующего оксида определяется стремлением дефектов (атомов In и кислородных вакансий) к образованию комплексов. Их возникновение приводит к наиболее устойчивому энергетическому состоянию системы (зонная энергия – минимальна) и максимальному химическому связыванию примесь–матрица. Уже сам факт образования комплексов (понижение концентрации вакансий в "остатке" кристалла и увеличение энергии связи вакансии в комплексе относительно ее "свободного" состояния – т.е. возрастание эффективной энергии активации миграции вакансии) позволяет объяснить уменьшение ионного транспорта с ростом концентрации допанта. В свою очередь, данные комплексы инициируют фазовые превращения в системе, которые могут протекать либо с выделением новых фаз (например, кубических ТР на основе In_2O_3 в зернограничной области), либо привести, в результате концентрационных расслоений в матрице, к образованию длиннопериодных структур–политипов. В любом случае ионный тип проводимости изменится на ионно-электронный или электронный.

Рассмотрим с данных позиций результаты расчетов индексов химического связывания для ТР составов $Zr_{0.75}In_{0.125}Tl_{0.125}O_{1.875}$ и $Zr_{0.75}In_{0.125}Ca_{0.125}O_{1.875}$, имитирующих случай частичного замещения в ТР атомов индия на атомы таллия или кальция. Выбор этих примесей (Ca, Tl) обусловлен следующими соображениями. Как отмечалось, роль гетеровалентных допантов (M^{II}, M^{III}) в механизме возникновения ионного транспорта в ТР на основе F-ZrO_2 двойственна. С одной стороны, примеси стабилизируют флюоритоподобную фазу и приводят к возникновению кислородных дефектов – необходимому условию появления ионной прово-

димости, определяемой подвижностью анионных вакансий. С другой – как это следует из результатов настоящей работы, а также [4–8] – примеси склонны к образованию комплексов, "связывающих" кислородные вакансии, понижая тем самым их подвижность, а также определяя концентрационные неоднородности в ТР. В объеме матрицы выделяются области, "обогащенные" и "обедненные" стабилизирующими добавками, что создает предпосылки фазовых превращений и определяет границы области гомогенности флюоритоподобной фазы – ионного проводника. Очевидно, регулировать ионную проводимость конкретного ТР можно, добиваясь увеличения концентрации кислородных вакансий и (или) "подавляя" склонность допантов к образованию комплексов.

Для рассматриваемой системы ZrO_2–In_2O_3 очевидным приемом увеличения числа кислородных вакансий (при заданном соотношении Zr/допант) является частичное замещение индия на кальций.

Как следует из проведенных расчетов, энергия образования комплексов (энергия кластеризации [8]) непосредственно связана с индексами гибридизации (химической связи) допант–кислород. Следовательно, уменьшить вероятность образования комплексов в твердых растворах ZrO_2–In_2O_3 при неизменном числе вакансий можно частичной заменой индия на изоэлектронную примесь, ковалентная связь которой с кислородом будет меньше, чем In–O, например, таллий. Косвенным свидетельством тому могут служить сравнительные термодинамические характеристики In_2O_3 и Tl_2O_3 [21], согласно которым Tl_2O_3 является гораздо менее устойчивым, более легкоплавким, чем In_2O_3.

Результаты зонных расчетов $Zr_{0.75}In_{0.125}Tl_{0.125}O_{1.875}$ и $Zr_{0.75}In_{0.125}Ca_{0.125}O_{1.875}$ (для сверхячеек, где примеси и вакансия образуют комплексы InTl–V, InCa–V, т.е. соответствуют наиболее энергетически устойчивым состояниям систем) – приведены на рис. 2, 3 и в таблице.

Для твердых растворов $Zr_{0.75}In_{0.125}Tl_{0.125}O_{1.875}$, как ожидалось, ЗПКО In–O > ЗПКО Tl–O, что свидетельствует о меньшей устойчивости таллийсодержащих комплексов. По-видимому, при равных отношениях цирконий/допант вероятность образования комплексов, а следовательно, уменьшение ионной проводимости для псевдотройной системы ZrO_2–In_2O_3–Tl_2O_3 будет ниже, чем для системы ZrO_2–In_2O_3. Еще более эффективной добавкой для модификации проводящих свойств системы ZrO_2–In_2O_3 будет CaO. Частичное замещение индия кальцием приведет как к росту числа кислородных вакансий, так и к уменьшению энергии активации их миграции, поскольку ЗПКО Ca–O минимальна во всем ряду рассмотренных допантов (таблица). Кроме того, введение Ca в ТР способствует локальному усилению связей Zr–O, т.е. дополнительно стабилизирует высокотемпературную проводящую фазу F-ZrO_2, препятствуя тем самым упомянутым фазовым превращениям. Таким образом, расчеты позволяют полагать, что введение Ca в ТР ZrO_2–IN_2O_3 приведет как к уширению области гомогенности флюоритоподобной фазы, как и к возрастанию величины проводимости ионного типа.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32512).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чеботин В.Н., Перфильев М.В.* Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 310 с.
2. *Ryshkewitch E., Richerson D.* Oxide Ceramice. Physical Chemistry and Technology. N.Y.: Haskell, 1985. 312 p.
3. *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения. М.: Мир, 1988.
4. *Соболев А.В., Хайменов А.П., Вараксин А.Н., Кеда О.А.* // Ионный и электронный перенос в твердофазных системах. Свердловск: Изд-во УрО АН СССР, 1992. С. 17–35.
5. *Ellis D.E., Guo J., Law D.J.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 12. P. 3231.
6. *Stefanovich E.V., Shluger A.L., Catlow C.R.C.* // Phys. Rev. 1994. V. B49. № 7. P. 11560.
7. *Olkovic G.A., Naumov I.I., Velikokhatnyi O.I.* // J. Phys. 1995. V. 7. № 4. P. 1273.
8. *Зайнулина В.М., Жуков В.П., Жуковский В.М., Медведева Н.И.* // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 2. С. 227.
9. *Морозова Л.В., Тихонов П.А., Глушкова В.Б.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 140.
10. *Морозова Л.В., Тихонов П.А., Комаров А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1430.
11. *Морозова Л.В., Попов В.П., Тихонов П.А., Глушкова В.Б.* // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 11. С. 2454.
12. *Тихонов П.А.* Фазы переменного состава с контролируемыми электрическими свойствами в системах на основе тугоплавких оксидов. Дис. ... докт. хим. наук. СПб.: ИХС РАН, 1999. 303 с.
13. *Wijeyvekara S.D., Hoffman R.* // Organometallics. 1984. V. 5. № 7. P. 949.
14. *Alvarez S.* Tables of Parameters for EHT Calculations. Barselona: Univ. Barselona, 1989.
15. *Жуков В.П.* // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 3. С. 554.
16. *Gubanov V.A., Medvedeva N.I.* // Physica. 1991. V. B172. № 2. P. 285.
17. *French R.H., Glass S.I., Ohuchi F.S. et al.* // Phys. Rev. 1994. V. B49. № 8. P. 5133.
18. *Олейник Г.С., Даниленко Н.В.* // Успехи химии. 1997. Т. 6. № 7. С. 615.
19. *Stoto T., Dunchan J., Macellin A.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 7. P. 1453.
20. *Lerch M., Krumeich F., Hock R.* // Solid State Ionics. 1997. V. 95. № 1. P. 87.
21. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1438–1442

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.783:547

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЛИОТРОПНОГО МЕЗОМОРФИЗМА В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ ТЕТРАЯДЕРНЫЙ ПАЛЛАДИЕВЫЙ МЕЗОГЕН–ЛИНЕЙНЫЙ АЛКАН

© 2000 г. О. Б. Акопова, А. А. Бронникова, Н. В. Усольцева

Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию 19.04.99 г.

Проведено компьютерное моделирование для расчета молекулярных параметров компонентов 154 бинарных систем, содержащих представителей гомологических рядов тетрапалладиевых металлоорганических дискотических соединений и линейных алканов. Результаты расчета сопоставлены с полученными ранее экспериментальными данными по лиотропному полиморфизму в этих системах и его зависимости от соотношения числа углеродных атомов в латеральном заместителе мезогена и алкана–растворителя. Показана возможность прогнозирования лиотропного мезоморфизма в бинарной системе тетраядерный палладиевый мезоген–линейный алкан по соотношению анизометричных параметров молекул, составляющих систему (классификационный параметр a).

В настоящее время одним из актуальных, но малоизученных вопросов в области лиотропного жидкокристаллического состояния является формирование лиомезофаз соединениями с дискотической формой молекул в неводных растворах. Подобные исследования, с одной стороны, значительно расширяют круг потенциальных лиотропных мезогенов за счет соединений, не растворимых в воде. С другой стороны, в таких системах возможно формирование новых, не описанных ранее для традиционных амфифилов, лиомезофаз. Так, при исследовании гомологического ряда тетрапалладиевых металлоорганических дискотических соединений в системах с некоторыми линейными алканами впервые нами был обнаружен нематический полиморфизм колончатого типа [1–3]. Было установлено эмпирическое соотношение между числом углеродных атомов в молекуле алкана (m) и их числом в латеральном заместителе мезогена (n), управляющее проявлением нематического полиморфизма [4, 5]; также была предложена простая модель двух нематических фаз [5, 6]. При этом было показано, что две фазы в нематической области могут быть обнаружены не только с помощью поляризационно-микроскопических исследований, но и посредством фурье-спектроскопии в дальней ИК-области [5].

Цель настоящей работы – показать возможность использования подхода по прогнозированию колончатых и N_D-мезофаз, примененного ранее для *термотропных* дискотических жидких кристаллов [7–11], для прогнозирования склонности к формированию *лиомезофаз* в бинарных системах дискотических соединений с аполярными органическими растворителями.

Оптимизация молекулярных структур тетраядерного палладиевого мезогена (ТЯPd) (рис. 1) и алканов и вычисление молекулярных параметров (МП) выполнялись с помощью компьютерного моделирования по специальной программе на персональном компьютере IBM-486DX. Методика расчета не отличалась от ранее описанной [7–11]. Молекулярные параметры рассчитывались как относительные величины исходя из строения молекул. Структуру молекул оптимизировали методом молекулярной механики по программе

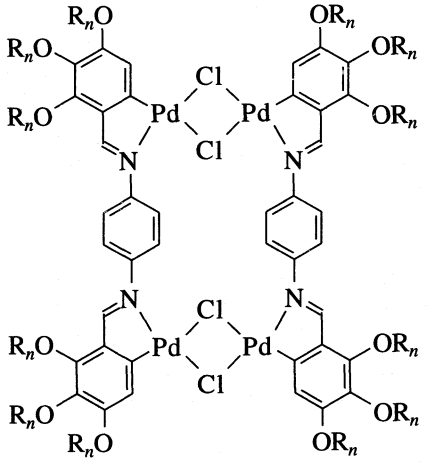


Рис. 1. Молекулярная структура тетраядерного палладиевого мезогена: R = C_nH_{2n+1}, n – четные гомологи ряда с 6 по 18.

Таблица 1. Зависимость проявления нематического полиморфизма от соотношения протяженности латерального заместителя мезогена (n – число атомов углерода в нем) и длины молекулы растворителя (m – число атомов углерода в молекуле алкана) в бинарной системе ТЯРd – линейный алкан [6]

m	Алкан	C_6	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}
5	Пентан	N_1N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	–	–
6	Гексан	N_1N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	–	–
7	Гептан	N_1N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	–	–
8	Октан	–	$(N_1)N_2$	N_2	N_2	N_2	–	–
9	Нонан	–	$(N_1)N_2$	N_2	N_2	N_2	–	–
10	Декан	–	N_1N_2	$(N_1)N_2$	N_2	N_2	N_2	–
11	Ундекан	–	N_1N_2	$(N_1)N_2$	N_2	N_2	N_2	N_2
12	Додекан	–	N_1N_2	N_1N_2	$(N_1)N_2$	N_2	N_2	N_2
13	Тридекан	–	в	N_1N_2	N_1N_2	$(N_1)N_2$	N_2	N_2
14	Тетрадекан	–	в	N_1N_2	N_1N_2	$(N_1)N_2$	N_2	N_2
15	Пентадекан	–	в	N_1N_2	N_1N_2	$(N_1)N_2$	N_2	N_2
16	Гексадекан	–	в	N_1N_2	N_1N_2	N_1N_2	N_2	N_2
17	Гептадекан	–	в	N_1N_2	N_1N_2	N_1N_2	N_2	N_2
18	Октадекан	–	в	в	N_1N_2	N_1N_2	N_2	N_2
19	Нонадекан	–	в	в	N_1N_2	N_1N_2	N_2	N_2
20	Эйкозан	–	в	в	N_1N_2	N_1N_2	N_2	N_2
22	Докозан	–	–	в	в	N_1N_2	N_2	N_2
23	Трикозан	–	–	в	в	$(N_1)N_2$	N_2	N_2
24	Тетракозан	–	–	в	в	в	$(N_1)N_2$	N_2
25	Пентакозан	–	–	в	в	в	$(N_1)N_2$	N_2
26	Гексакозан	–	–	в	в	в	N_2	N_2
28	Октакозан	–	–	в	в	в	в	N_2
30	Триэконтан	–	–	в	в	в	в	в

Примечание. Прочерк означает отсутствие лиотропного мезоморфизма, в – высоковязкая мезофаза; в скобках – монотропная фаза.

Hyper Chem версия 5.02, силовое моле ММ$^+$. Минимизация прекращалась, когда средняя квадратичная величина составляющих градиента становилась меньше 0.01 ккал/моль.

Ранее [7, 8] для термотропных дискотических жидких кристаллов были введены три типа молекулярных параметров: параметры, учитывающие анизометрию молекул и ее частей ($K = L_{max}/s$, $K_c = l_c/b_c$, $K_p = l_c/2l_p$); параметр, учитывающий степень замещенности центрального фрагмента (ЦФ) молекулы периферийными заместителями (ПЗ) ($K_s = N/N_{max}$, где N – число заместителей в данной молекуле, N_{max} – максимально возможное число заместителей у ЦФ); параметры, учитывающие соотношение масс ЦФ из ПЗ ($M_m = M_c/M_p$, $M_r = M_mK_s$). Критерием дискогенности молекулярных структур служил числовой ряд: $K = 2.00–8.50$, $K_c = 1.00–2.60$, $K_s = 0.25–1.00$, $K_p = 0.25–0.70$, $M_m = 0.30–0.80$, $M_r = 0.15–0.80$, полученный при анализе МП более 500 соединений с наличием или отсутствием у них КМ [7–11]. Те структуры, которые имеют значения МП, лежащие в указанных выше пределах, были отнесены нами к соединениям, потенциально способным формировать КМ. Следует отметить, что достоверность прогнозирования снижается с приближением к граничным значениям указанного ряда. Кроме того, было замечено, что если хотя бы один из параметров выходит за пределы значений МП этого ряда, то вероятность появления КМ у таких структур значительно снижается.

В табл. 1 показана выявленная ранее зависимость нематического полиморфизма от соотношения числа углеродных атомов m в латеральном заместителе ТЯРd и в молекуле алкана n. Поле таблицы может быть разделено на несколько областей: в диагональной, идущей слева сверху показаны границы появления нематического полиморфизма. В этой области нематическая фаза N_1 существует при условии $m - n = -1–9$. В крайних правом верхнем и левом нижнем углу табл. 1 находятся области с отсутствием лиотропного мезоморфизма при любом соотношении мезоген/раствори-

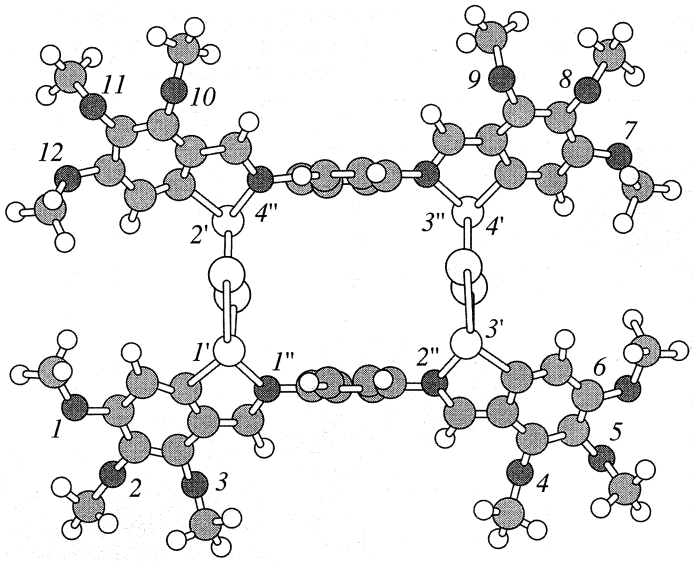


Рис. 2. Конформация центральной части молекулы тетраядерного палладиевого мезогена с мостиками хлора (компьютерное моделирование, общая энергия ε = 790.04 ккал/моль). Обозначения: *1–12* – атомы O, *1'–4'* – Pd, *1''–4''* – N. Молекулярные размеры: l_{max} (максимальная диагональ O2–O8) = 19.58 Å; l_c (максимальная длина ЦФ O1–O6) = 17.71 Å; b_c (максимальная ширина O3–O10) = 12.58 Å; расстояние Pd*2'*–Pd*4'* – 7.62 Å; связь Pd*1'*–Pd*2'* – 4.15 Å; расстояние N*1''*–N*4''* – 6.32 Å; связь N*1''*–N2'' – 5.37 Å; толщина молекулы в устойчивой конформации s_m = 10.2 Å.

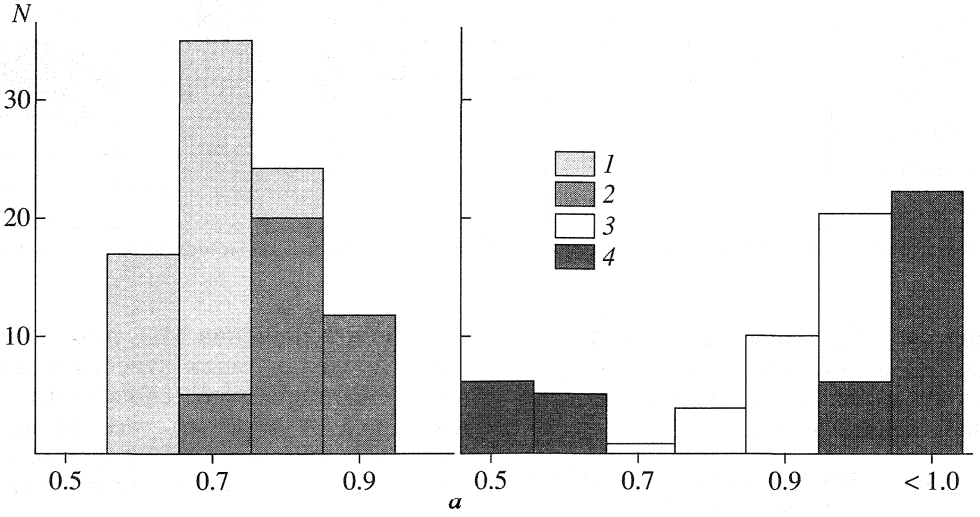


Рис. 3. Гистограммы распределения наличия или отсутствия лиомезофаз в зависимости от параметра *a* в системе тетраядерный палладиевый мезоген – линейный алкан; *1* – нематическая фаза N_2, *2* – нематические фазы N_1 и N_2, *3* – высоковязкая мезофаза, *4* – отсутствие лиотропного мезоморфизма.

тель. Между областями отсутствия лиотропного мезоморфизма можно наблюдать либо область высоковязкой мезофазы с текстурой, близкой к двумерноупорядоченной колончатой фазе чистого компонента (слева от диагональной области), либо область с наличием только одной нематической фазы N_2 (справа от диагонали) [5, 6].

Принимая во внимание изложенное выше для термотропных мезогенов, при анализе лиомезофаз (табл. 1), в первую очередь, мы обратили внимание на параметры, учитывающие анизометрию молекул и ее частей. В соответствии с поставленной задачей, имея объем выборки из 154 смесей, приведенных в табл. 1, мы провели компьютерное моделирование молекул алканов и молекул ТЯPd, что позволило рассчитать и сравнить анизометрию их определенных геометрических размеров. На рис. 2 приведена конформация центрального фрагмента молекулы ТЯPd.

В расчет принимались следующие размеры молекул: для ТЯРd – максимальная длина L_{max}, состоящая из максимальной диагонали центрального фрагмента О2–О8 плюс максимальная длина периферии в жестко вытянутой *транс*-конформации и толщина молекулы s_m; для алкана – длина молекулы l и ее диаметр d (ее форму принимали цилиндрической). Далее мы оценили анизометрию молекул как отношение их главных осей, т.е. $L_a = s_m/L_{max}$ (для ТЯРd) и $L'_a = d/l$ (для алкана).

Оценка зависимости проявления нематического полиморфизма от анизометрии составляющих систему молекул, а тем самым и возможность прогнозирования определялась по параметру $a = L_a/L'_a$ (табл. 2–4). Сопоставление данных табл. 1 и 4 показывает, что по числовым значениям параметра a всю таблицу можно разбить на четыре области, достаточно хорошо коррелирующие с найденными экспериментальным путем. Для выявления наглядных различий систем с различным типом лиомезоморфизма или его отсутствием были построены гистограммы распределения смесей по параметру a (рис. 3). Вид гистограмм для *лиомезогенов* и *нелиомезогенов* существенно отличен, что позволяет считать введенный параметр *а классификационным*, т.е. по его значениям мы можем с определенной долей вероятности прогнозировать у испытуемой системы появление или отсутствие лиотропного мезоморфизма. Так, если значения a лежат в пределах от 0.6 до 0.9, то с вероятностью 80–95% система ТЯРd–линейный алкан будет проявлять нематический полилиомезоморфизм. Появление только одной нематической фазы наблюдается при a = 0.6–0.7. Отсутствие лиотропного мезоморфизма связано со значениями параметра a = 0.5 и >1.0. Следует отметить, что области перекрытия значений МП наименее достоверны для прогнозирования лиомезофаз в подобных системах.

Таким образом, полученные нами данные, основанные только на компьютерных расчетах анизометрии геометрических размеров молекул линейного алкана и ТЯРd, достаточно хорошо коррелируют с опытными данными (табл. 1). Введенный молекулярный параметр a можно использовать в качестве *классификационного* и по его значениям на этапе априорных исследований прогнозировать у подобных систем наличие или отсутствие лиомезофаз. Предложенный подход целесообразно проверить и на других системах дискообразных мезогенов с неводными растворителями. Более того, накопив достаточно сведений по исследованию фазовых диаграмм смешиваемости рассматриваемых здесь соединений, мы планируем перейти к определению граничных значений концентраций компонентов смесей, требуемых для перехода всей системы в лиотропное мезоморфное состояние, аналогично тому, как используют известное соотношение Флори для полимеров [12], которое авторы [7] приводят в

Таблица 2. Молекулярные параметры тетраядерного палладиевого мезогена

МП	C_6	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}
l_p	8.75	11.30	13.82	16.36	18.90	21.45	24.00
$2l_p$	17.50	22.60	27.64	32.72	37.80	42.90	48.00
L_{max}	37.07	42.17	47.17	52.30	57.37	62.47	67.57
L_a	0.28	0.24	0.22	0.20	0.18	0.16	0.15

Обозначения: l_p – длина периферийного заместителя в *транс*-конформации; l_{max} – максимальная диагональ центрального фрагмента; L_{max} – максимальная длина молекулы, $L_{max} = l_{max} + 2lp$; s_m – ее толщина; $L_a = s_m/L_{max}$.

Таблица 3. Молекулярные параметры молекул алканов

Алкан	l, (Å)	d, (Å)	L'
Пентан	6.88	2.10	0.30
Гексан	8.17	2.50	0.30
Гептан	9.44	2.80	0.30
Октан	10.73	2.90	0.27
Нонан	12.00	3.30	0.27
Декан	13.29	3.60	0.27
Ундекан	14.57	4.00	0.27
Додекан	15.85	4.20	0.26
Тридекан	17.13	4.50	0.26
Тетрадекан	18.42	4.90	0.26
Пентадекан	19.69	5.00	0.25
Гексадекан	20.98	5.00	0.24
Гептадекан	22.25	5.20	0.23
Октадекан	23.53	5.50	0.23
Нонадекан	24.80	6.00	0.24
Эйкозан	26.08	6.30	0.24
Докозан	28.66	6.70	0.23
Трикозан	29.93	7.00	0.23
Тетракозан	31.22	7.00	0.22
Пентакозан	32.49	7.20	0.22
Гексакозан	33.78	7.90	0.23
Остакозан	36.35	8.00	0.22

Обозначения: l – длина молекулы в *транс*-конформации, d – ее диаметр, $L' = d/l$.

Таблица 4. Значения молекулярного параметра *a* для бинарных систем ТЯРd/линейный алкан

m	Алкан	C_6	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}
5	Пентан	0.90	0.80	0.70	0.70	0.60	0.50	0.50
6	Гексан	0.90	0.80	0.70	0.60	0.5	0.50	0.50
7	Гептан	0.90	0.80	0.70	0.70	0.60	0.50	0.50
8	Октан	1.00	0.90	0.80	0.70	0.70	0.60	0.55
9	Нонан	1.00	0.90	0.80	0.70	0.70	0.60	0.55
10	Декан	1.00	0.90	0.80	0.70	0.70	0.60	0.55
11	Ундекан	1.00	0.90	0.80	0.70	0.70	0.60	0.60
12	Додекан	1.04	0.92	0.80	0.80	0.70	0.60	0.60
13	Тридекан	1.04	0.92	0.80	0.80	0.70	0.60	0.60
14	Тетрадекан	1.12	1.00	0.80	0.80	0.70	0.60	0.60
15	Пентадекан	1.08	1.00	0.90	0.80	0.70	0.70	0.60
16	Гексадекан	1.12	1.00	0.90	0.90	0.80	0.70	0.60
17	Гептадекан	1.23	1.00	1.00	0.90	0.80	0.70	0.65
18	Октадекан	1.12	1.10	1.00	0.90	0.80	0.70	0.65
19	Нонадекан	1.17	1.04	0.92	0.80	0.80	0.70	0.60
20	Эйкозан	1.17	1.12	0.92	0.80	0.80	0.70	0.60
22	Докозан	1.22	1.04	0.96	0.90	0.80	0.70	0.65
23	Трикозан	1.22	1.04	0.96	0.90	0.80	0.70	0.65
24	Тетракозан	1.27	1.09	1.00	0.90	0.80	0.70	0.70
25	Пентакозан	1.27	1.09	1.00	0.90	0.80	0.70	0.70
26	Гексакозан	1.27	1.04	0.96	0.90	0.80	0.70	0.65
28	Остакозан	1.22	1.09	1.00	0.90	0.80	0.70	0.70

Примечание. Значения, приведенные ниже выделенной диагонали, относятся к высоковязкой мезофазе.

качестве критерия мезогенности стержнеобразных молекул.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Российской Федерации (код проекта № 97-0-93-385).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Усольцева Н.В., Префке К., Зингер Д., Гюндоган Б.* // Тез. докл. II Междунар. конф. по лиотропным ЖК. Россия, Иваново, 15–17 декабря. 1993. Р. 4.
2. *Usol'tseva N.V., Praefcke K., Singer D., Gundogan B.* // Liq. Cryst. 1994. V. 16. P. 601.
3. *Praefcke K., Bilgin B., Usol'tseva N.V. et al.* // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. P. 2257.
4. *Usol'tseva N., Hauck G., Koswig H.D. et al.* // Liq. Cryst. 1996. V. 20. № 6. P. 731.
5. *Vatagin V., Usol'tseva N., Praefcke K., Bronnikova A.* // SPIE. 1997. V. 3090. P. 208.
6. *Усольцева Н.В., Ватагин В.С., Префке К., Бронникова А.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. № 6. С. 36.
7. *Акопова О.Б., Бобров В.И., Ерыкалов Ю.Г.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 1460.
8. *Акопова О.Б., Шабышев Л.С., Жукова Л.В.* // Там же. 1995. Т. 69. № 1. С. 98.
9. *Акопова О.Б., Шабышев Л.С., Котович Л.Н., Панкратова Н.В.* // Там же. 1996. Т. 70. Р. 458.
10. *Акопова О.Б., Зданович С.А., Акопов А.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1997. Т. 61. № 3. С. 623.
11. *Акопова О.Б., Бронникова А.А.* // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 3. С. 473.
12. Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media / Ed. by A. Blumstein, A.C.S. Washington, D.C., 1978. 264 p.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1443–1446

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539(193+194)

РЕОРИЕНТАЦИОННЫЙ БАРЬЕР ГРУППЫ CCl_3 В МОЛЕКУЛАХ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, ХЛОРАЛЬГИДРАТА И ГЕКСАХЛОРЭТАНА ПО ДАННЫМ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2000 г. В. П. Фешин*, Г. Б. Сойфер**

**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт технической химии, Пермь*

***Пермский государственный университет*

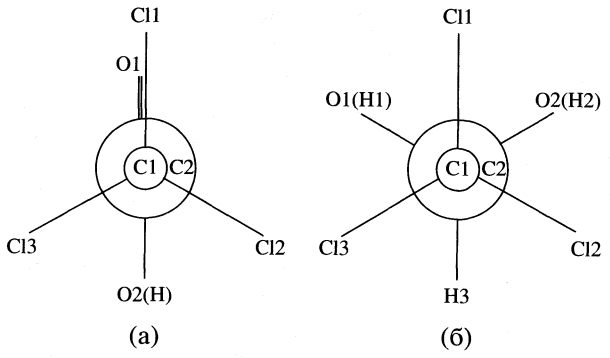
Поступила в редакцию 10.05.99 г.

Методом RHF/6-31G* выполнены расчеты двух максимально различающихся по энергии конформаций молекул трихлоруксусной кислоты, хлоральгидрата и гексахлорэтана (стабильной и переходной при вращении группы CCl_3 вокруг связи C–C). Величины внутримолекулярных барьеров реориентаций CCl_3 для названных молекул определены как разность полных энергий этих конформаций и равны 7.6, 40.9 и 79.0 кДж/моль соответственно. Обсуждено влияние координации атома углерода, с которым связана группа CCl_3, на величину ее реориентационного барьера.

Реориентационное движение группы CCl_3 вокруг связи C–C широко изучалось с помощью ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) хлора-35 в течение многих лет (см., например, [1–6]). Однако установленная данным методом величина барьера CCl_3-реориентаций во всех изученных трихлорметилсодержащих кристаллических соединениях отражает суммарное действие внутри- и межмолекулярных факторов, тормозящих указанное движение, что не позволяет количественно оценить вклад внутримолекулярных взаимодействий в формирование потенциального барьера. В то же время барьер внутреннего вращения может быть найден из квантово-химического расчета молекул, который с этой целью использовался нами в проведенном исследовании.

Задача настоящей работы – определение величины внутримолекулярных реориентационных барьеров групп CCl_3, связанных с атомами углерода, имеющими разную координацию. В качестве исследуемых объектов выбраны трихлоруксусная кислота CCl_3COOH (I), хлоральгидрат $CCl_3CH(OH)_2$ (II) и гексахлорэтан CCl_3CCl_3 (III). В молекулах I и II соответственно к трех- и четырехкоординированному атому углерода присоединены кроме трихлорметильной группы по два атома кислорода, находящихся в различных структурно-молекулярных условиях. На рисунке показаны равновесные конформации этих двух молекул.

Неэмпирические расчеты молекул I–III выполнены методом Хартри–Фока в базисе 6-31G* по программе Gaussian 94 [7] с полной оптимизацией их геометрии (базис 6-31G дополнен поляризационными функциями для тяжелых атомов, начиная с атомов II периода). Структурные параметры молекул I и II, полученные в результате расчетов, приведены в табл. 1 вместе с данными нейтронографических исследований соответствующих соединений в кристаллическом состоянии [8, 9]. Сравнение вычисленных длин связей и валентных углов с найденными методом нейтронографии указывает на хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений геометрических параметров с учетом того, что расчеты выполнены для свободных молекул, а экспериментальное изучение их структуры проведено в кристаллах. Существование в кристаллах соединений I и II межмолекулярных водородных связей [8, 9] влияет на длины связей атомов кислорода с атомами водорода и углерода и величины некоторых углов COH, OCO, OCC. Заметим, что результаты оптимизации геометрии изолированного димера трихлоруксусной кислоты, стабилизирован-



Равновесные конформации молекул CCl_3COOH (а) и $CCl_3CH(OH)_2$ (б) с нумерацией атомов.

Таблица 1. Рассчитанные методом RHF/6-31G* и экспериментальные [8, 9] длины связей и валентные углы в молекулах I [8] и II [9] (нумерация атомов показана на рисунке)

Связь	*d*, Å		Угол	ω, град	
	RHF	[8, 9]		RHF	[8, 9]
			CCl_3COOH (I)		
C(1)–C(2)	1.546	1.546	Cl(1)C(1)Cl(2)	109.8	110.9
C(1)–Cl(1)	1.758	1.767	Cl(1)C(1)Cl(3)	109.8	109.7
C(1)–Cl(2)	1.772	1.773	Cl(2)C(1)Cl(3)	110.1	109.8
C(1)–Cl(3)	1.772	1.763	Cl(1)C(1)C(2)	110.1	110.4
C(2)–O(1)	1.177	1.216	Cl(2)C(1)C(2)	108.6	106.8
C(2)–O(2)	1.315	1.311	Cl(3)C(1)C(2)	108.6	109.1
O(2)–H	0.953	1.013	O(1)C(2)O(2)	125.2	126.4
			O(1)C(2)C(1)	123.9	120.6
			O(2)C(2)C(1)	110.9	113.0
			C(2)O(2)H	108.7	111.2
			$CCl_3CH(OH)_2$ (II)		
C(1)–C(2)	1.564	1.555	Cl(1)C(1)Cl(2)	109.5	109.1
C(1)–Cl(1)	1.768	1.763	Cl(1)C(1)Cl(3)	110.0	109.7
C(1)–Cl(2)	1.782	1.766	Cl(2)C(1)Cl(3)	109.0	109.2
C(1)–Cl(3)	1.766	1.762	Cl(1)C(1)C(2)	110.5	110.8
C(2)–O(1)	1.361	1.397	Cl(2)C(1)C(2)	108.5	110.0
C(2)–O(2)	1.376	1.386	Cl(3)C(1)C(2)	109.3	108.0
C(2)–H(3)	1.082	1.098	O(1)C(2)O(2)	108.6	112.1
O(1)–H(1)	0.951	0.975	O(1)C(2)C(1)	110.8	111.7
O(2)–H(2)	0.948	0.972	O(2)C(2)C(1)	110.8	108.7
			H(3)C(2)C(1)	106.2	106.5
			O(1)C(2)H(3)	107.8	106.4
			O(2)C(2)H(3)	112.5	111.3
			C(2)O(1)H(1)	109.2	110.0
			C(2)O(2)H(2)	111.7	106.8

ного водородными связями O–H···O=C, лучше согласуются с экспериментальными значениями этих структурных параметров, однако, отличие от соответствующих данных в кристалле сохраняется. Характерно также различие торсионных углов в случаях оптимальной конформации свободной молекулы и находящейся в кристалле. Так, кристаллические эффекты изменяют в CCl_3COOH двугранный угол Cl(1)C(1)C(2)O(1) от 0.06 (расчет) до 11.5° [8], а в $CCl_3CH(OH)_2$ угол Cl(1)C(1)C(2)H(3) от –177.4 (расчет) до –173.7° [9] (нумерация атомов в молекулах соответствует рисунку).

В целом согласие результатов неэмпирических расчетов с экспериментальными структурными данными, подтверждая корректность использованного расчетного метода, дает основание применить его для оценки величин внутренних реориентационных барьеров группы CCl_3 в свободных молекулах I–III. Такая оценка позволяет определить степень участия межмолекулярных взаимодействий в торможении CCl_3-реориентаций в кристаллах путем сравнения внутримолекулярных барьеров с известными из экспериментов в твердых телах.

Кроме энергии стабильной конформации молекул, рассчитанных с полной оптимизацией их геометрии, вычислены энергии нестабильных конформеров, в которых внутримолекулярные препятствия для CCl_3-реориентаций становятся максимальными (переходное состояние). В трихлоруксусной кислоте таковым является конформер с антиперипланарным взаимным расположением одного из атомов хлора трихлорметильной группы и карбонильного атома кислорода, т.е. если в молекуле CCl_3COOH двугранный угол Cl(1)C(1)C(2)O(1) при оптимизированной геометрии практически равен нулю (см. рисунок, а),

Таблица 2. Полные энергии (E) молекул I–III в их равновесных в скобках и переходных состояниях (см. текст), потенциальные барьеры реориентационного движения – вычисленные внутримолекулярные (ΔE) и экспериментальные (V_0), определенные в кристаллах (кДж/моль)

Соединение	$-E$, а.е.	ΔE	V_0
CCl_3COOH(I)	(1604.464829) 1604.461916	7.65	17.6 [10]
$CCl_3CH(OH)_2$(II)	(1605.614090) 1605.598520	40.9	47.7 [11]
CCl_3CCl_3(III)	(2832.551955) 2832.521905	79.0	77.0 [14]

то в переходном положении реориентирующейся группы CCl_3 он принят равным 180°. В хлоральгидрате антиперипланарные связи C(1)–Cl(1) и C(2)–H(3) в равновесной конфигурации (рисунок, б) являются *син*-перипланарными в переходной структуре. Другими словами, в $CCl_3CH(OH)_2$ двугранный угол Cl(1)C(1)C(2)H(3), близкий к 180° в равновесном состоянии молекулы, принимался равным нулю в переходном состоянии молекулы. Все остальные геометрические параметры молекул в переходных состояниях оптимизировались. Внутримолекулярный реориентационный барьер ΔE группы CCl_3 определялся как разность полных энергий E исследуемых молекул в двух конформациях – стабильной и переходной.

Отметим, что поскольку в обоих соединениях I и II реориентации трихлорметильной группы происходят вокруг оси третьего порядка (совпадающей со связью C–C), то двугранные углы, отвечающие переходным состояниям этих молекул, в действительности включают в себя не только атом C(1), но и любой из трех атомов хлора группы CCl_3.

В табл. 2 для равновесного и переходного состояний рассматриваемых молекул приведены значения полных энергий, из которых определены внутримолекулярные барьеры реориентаций групп CCl_3. Вместе с вычисленными барьерами для сравнения даны величины потенциальных барьеров CCl_3-реориентаций, установленные с помощью метода ЯКР хлора-35 в кристаллических соединениях I и II [10, 11]. Наблюдающиеся различия в величинах барьеров, полученных из расчетов и найденных в экспериментах, отражают роль кристалла в торможении реориентационного движения группы CCl_3.

В свою очередь внутримолекулярное торможение CCl_3-реориентаций, обусловленное строением молекул, зависит в значительной степени от координации атома, с которым связана группа CCl_3. Это отчетливо проявляется при сопоставлении величин барьеров для реориентаций групп CCl_3, связанных с трех- и четырехкоординированными атомами углерода: во втором случае внутримолекулярный барьер ΔE существенно больше (ср. CCl_3COOH и $CCl_3CH(OH)_2$ в табл. 2). Такая тенденция в значительной степени усиливается при увеличении размеров атомов, входящих вместе с группой CCl_3 в число заместителей четырехкоординированного атома углерода.

Нами рассмотрен гексахлорэтан CCl_3CCl_3 (III), в котором подобными заместителями являются атомы хлора, и торможение реориентаций двух групп CCl_3, в основном обусловлено их пространственным взаимодействием в молекуле. Высота барьера внутреннего вращения вокруг связи C–C в CCl_3CCl_3 выражается разностью полных энергий двух конформаций: стабильной трансоидной (шахматной) и переходной цисоидной (заслоненной), отвечающих минимальной и максимальной энергиям молекулы. Структурные параметры этой молекулы, отвечающие ее полностью оптимизированной геометрии, хорошо согласуются с полученными методом нейтронографии [12] в орторомбической фазе кристалла гексахлорэтана, существующей ниже 318 K. В обоих случаях (расчетном и экспериментальном) атомы углерода в молекуле III имеют почти идеальную тетраэдрическую конфигурацию связей. При этом длина связи C–C практически одинакова в свободной молекуле (1.582 Å) и в кристаллическом образце (1.578 Å), а длины связей C–Cl в последнем несколько больше (~1.780 и 1.769 Å). К тому же расчетные геометрические параметры гексахлорэтана достаточно близки к определенным методом газовой электронографии [13]. Так, в работе [13] найдено, что длины связей C–C и C–Cl равны 1.564 ± 0.014 и 1.769 ± 0.003 Å соответственно, а угол CCCl составляет 110.0 ± 0.5° (расчет дает 110.1°). Провести подобное сравнение для трихлоруксусной кислоты и хлоральгидрата не удается из-за отсутствия экспериментальных структурных данных для этих молекул в газовой фазе.

Величина вычисленного внутримолекулярного реориентационного барьера в гексахлорэтане равна 79 кДж/моль, тогда как определение барьера термоактивированного движения в орторомбической фазе кристалла этого соединения методом ЯКР хлора-35 дает 77 кДж/моль [14]. Ясно, что барьер для реориентаций собственно групп CCl_3 в кристаллическом CCl_3CCl_3 должен быть выше, чем для изолированной молекулы, так как в величину барьера вносят вклад кроме внутримолекулярных еще и межмолекулярные взаимодействия. Именно такое соотношение барьеров наблюдается для группы CCl_3 в трихлоруксусной

кислоте и хлоральгидрате (см. табл. 2). Полученное же для твердого гексахлорэтана экспериментальное значение барьера 77 кДж/моль, которое не превышает расчетного для CCl_3-реориентаций в свободной молекуле, подчеркивает отсутствие возрастания барьера в кристалле по сравнению с внутримолекулярным барьером. Поэтому экспериментально наблюдаемая реориентационная динамика в кристаллическом CCl_3CCl_3 не может принадлежать раздельному движению групп CCl_3, а должна быть отнесена к реориентациям молекул как целого. Кстати, эта термоактивированная молекулярная динамика вполне реальна для твердого гексахлорэтана, поскольку его молекулы имеют форму, близкую к глобулярной [15], что облегчает их реориентационную подвижность в кристалле.

Таким образом, использование неэмпирических квантово-химических расчетов позволило получить количественную информацию о внутримолекулярных барьерах для CCl_3-реориентаций в рассмотренных соединениях и определить степень влияния координации атома углерода, с которым связана трихлорметильная группа, на величины этих барьеров.

Работа выполнена частично при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32485а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buyle-Bodin M.* // Ann. Phys. (Paris). 1955. V. 10. P. 533.
2. *Изместьев И.В., Гречишкин В.С.* // Журн. структур. химии. 1970. Т. 11. № 5. С. 927.
3. *Chihara H., Nakamura N.* // Advances in nuclear quadrupole resonance / Ed by J.A.S. Smith. L.: Heyden, 1980. V. 4. P. 1.
4. *Fichtner W., Markworth A., Weiden N., Weiss A.* // Z. Naturforsch. 1986. B. 41a. S. 215.
5. *Hashimoto M., Matsumoto S., Kunitomo M. et al.* // Ibid. 1994. B. 49a. S. 279.
6. *Гордеев А.Д., Осипенко А.Н., Сойфер Г.Б.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. № 1. С. 52.
7. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // Gaussian 94, Revision E.3, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
8. *Jonsson P.-G., Hamilton W.C.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 4433.
9. *Brown G.M., Levy H.A.* // Cryst. Struct. Comm. 1973. V. 2. P. 107.
10. *Гордеев А.Д., Ефремов Д.И., Изместьев И.В., Сойфер Г.Б.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1065.
11. *Айнбиндер Н.Е., Амирханов Б.Ф., Изместьев И.В. и др.* // Физика твердого тела. 1971. Т. 13. С. 424.
12. *Hohlwein D., Nagele W., Prandl W.* // Acta Cryst. 1979. V. B35. P. 2975.
13. *Almenningen A., Andersen B., Traetteberg M.* // Acta Chem. Scand. 1964. V. 18. P. 603.
14. *Gachegov Yu.N., Gordeev A.D., Soifer G.B.* // J. Mol. Struct. 1982. V. 83. P. 109.
15. *Астон Дж.* // Физика и химия твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1967. С. 477.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1447–1451

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

СИММЕТРИЯ ТОРСИОННО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО ГАМИЛЬТОНИАНА ДИМЕРА HF–DF

© 2000 г. А. В. Буренин

Российская академия наук, Институт прикладной физики, Нижний Новгород

Поступила в редакцию 01.06.99 г.

Анализ нежестких торсионных движений *транс*- и *цис*-типа между энергетически неэквивалентными равновесными конфигурациями изотопической формы HF–DF димера фтористого водорода проведен с помощью динамических неинвариантных групп, т.е. групп более широких, чем следует из симметрии гамильтониана внутримолекулярных движений в приближении Борна–Оппенгеймера. На основании этого решена проблема чисто качественного построения операторов физических величин, описывающих торсионно-вращательный спектр данного димера в произвольном электронно-колебательном состоянии.

Существует широкий класс нежестких молекулярных систем, для которых необходимо учитывать смешивание энергетически неэквивалентных равновесных конфигураций. Однако элементы геометрической группы симметрии гамильтониана внутримолекулярного движения в приближении Борна–Оппенгеймера (БО) не могут связывать неэквивалентные конфигурации, и данная группа не "видит" их одновременно. В результате возникают проблемы с проведением качественного анализа, хотя потребность в нем весьма высока. Дело в том, что традиционные аналитические методы, связанные с решением уравнений движения, для нежестких систем как правило сталкиваются с большими математическими трудностями уже при малых энергиях возбуждения, и методы симметрии при условии их внутренней замкнутости представляют весьма эффективную альтернативу. Замкнутость означает, что описание должно целиком строиться исходя лишь из принципов симметрии. В настоящее время этому условию удовлетворяет только подход, основанный на концепции цепочки групп симметрии [1]. Его развитие [2] позволило радикально изменить положение с анализом нежестких молекулярных систем с переходами между энергетически эквивалентными равновесными конфигурациями. Так как математические трудности в решении уравнений движения только нарастают при рассмотрении неэквивалентных конфигураций, то альтернативный качественный подход становится еще актуальнее. Фактически его роль может быть даже значительнее, чем в более симметричных системах с эквивалентными конфигурациями.

Реализации такого подхода для описания торсионных движений *транс*- и *цис*-типа между энергетически неэквивалентными равновесными конфигурациями изотопической формы HF–DF димера фтористого водорода и посвящена данная работа. При этом описание будет строиться как искажение описания внутреннего движения изотопически симметричной формы $(HF)_2$ этого димера. Корректность такого использования симметричной формы предварительно демонстрируется на примере описания вращательного спектра изотопической формы PH_2D молекулы фосфина. Формальной основой здесь является возможность применения [2] для анализа внутреннего движения в приближении БО так называемых динамических неинвариантных групп [3], т.е. групп более широких, чем следует из симметрии соответствующего гамильтониана.

ОПИСАНИЕ ИЗОТОПИЧЕСКОЙ ФОРМЫ PH_2D МОЛЕКУЛЫ ФОСФИНА

На примере жесткой молекулы фосфина покажем корректность описания внутреннего движения изотопически несимметричной молекулярной системы как искажения соответствующего описания ее изотопически симметричной формы. Для симметричной формы PH_3 группа перестановок тождественных ядер H есть[1] π_3.

Геометрическая симметрия в приближении БО определяется [6] точечной группой C_{3v}. Далее в нулевом приближении движение ядер разбивается на независимые колебательное и вращательное, для которых используются модели гармонического осциллятора и жесткого ротатора с группами симметрии C_{3v} и D_∞. Сшивая в цепочку группы симметрии соседних моделей, нетрудно получить классификацию вращательных уровней в произвольном электронном и колебательном

[1] Стандартные обозначения симметрии аналогичны принятым в [4, 5].

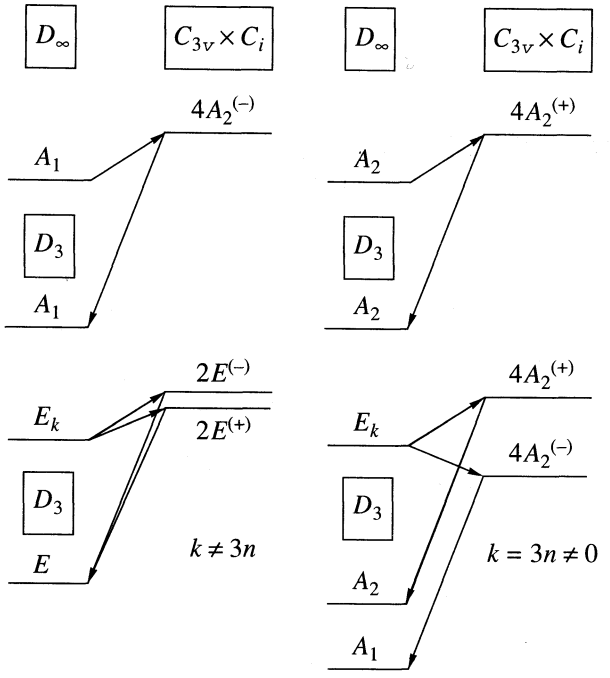


Рис. 1. Классификация вращательных уровней изотопически симметричной формы PH_3 молекулы фосфина в полносимметричном электронно-колебательном состоянии.

состояниях по отношению к преобразованиям группы C_{3v}. На рис. 1 классификация показана для $\Gamma_{эл} \times \Gamma_{кол} = A_1$. Отметим, что: 1) цифры перед обозначением мультиплета дают его ядерный статистический вес, а знаки ± определяют поведение мультиплета для операции пространственной инверсии i всех частиц молекулы; 2) уровни в приближении БО являются нерасщепленными инверсионными дублетами, но для одномерных состояний один подуровень дублета отсутствует вследствие запрета мультиплета A_1; 3) для адекватного описания вращательных уровней вместо группы $C_{3v} \times C_i$ достаточно ее вращательной подгруппы D_3.

Разбиение базисных функций вращательного пространства по неприводимым представлениям группы D_3 и построение определенных в этом пространстве эффективных операторов физических величин является достаточно тривиальным. В частности, в эффективный вращательный гамильтониан входят только комбинации компонент углового момента J_i в молекулярной системе координат (МСК), преобразующиеся по представлению A_1 группы D_3.

При переходе к изотопически асимметричной форме PH_2D мы предположим, что качественный анализ не зависит от соотношения масс ядер H и D и полностью определяется фактом наличия только двух тождественных ядер H вместо прежних трех. Тогда группу C_{3v} можно сохранить как динамическую неинвариантную группу, в которой подгруппой симметрии гамильтониана является C_s. Последняя включает отражение в плоскости, меняющее ядра H местами. Сшивая $\pi_1^D \times \times \pi_2^H$ с C_{3v}, получаем для разрешенных мультиплетов

$$3A_1, 9A_2, 3E_1, 9E_2. \qquad (1)$$

Здесь E_1 и E_2 – две компоненты представления E группы C_{3v}, переходящие соответственно в представления A' и A'' при редукции C_{3v} на C_s. Наличие различных статистических весов для двух компонент непроводимого представления E является частным случаем общего положения [3] о том, что наблюдаемые вырождения и ядерные статистические веса уровней в энергетическом спектре определяются группой симметрии гамильтониана, т.е. каждый уровень типа E расщепляется на два подуровня. Подобно C_{3v} вращательная группа D_3 тоже становится динамической неинвариантной группой, для которой представление типа E определяет два энергетически различных уровня. Этим уровням соответствуют компоненты E_1 и E_2, переходящие соответственно в представления A и B при редукции D_3 на подгруппу симметрии гамильтониана C_2. Нетривиальный элемент последней есть поворот на угол π вокруг оси, ортогональной плоскости симметрии группы C_s. В итоге получаем представленную на рис. 2 модификацию рассмотренной ранее классификации вращательных уровней PH_3 для случая изотопической формы PH_2D.

Эффективные вращательные операторы физических величин преобразуются по координатной схеме Юнга [1] × [2] группы $\pi_1^D \times \pi_2^H$. Из ее сшивки с группой C_{3v} получаем для таких операторов в приближении БО разрешенные типы преобразований A_1 и E_1. Далее сшивка групп $C_{3v} \times C_i$ и D_3 дает в рамках последней типы преобразований A_1, E_1 и A_2, E_2 соответственно для операторов физических величин, инвариантных относительно инверсии i и меняющих знак при ее действии. Подчеркнем, что возникновение здесь отдельных компонент двумерного представления групп C_{3v} и D_3 не приводит к противоречиям. Дело в том, что компоненты этого представления смешиваются только операциями неинвариантного или необменного типа [2], изменяющими положение геометрических элементов симметрии гамильтониана.

Таким образом, для эффективного вращательного гамильтониана при действии элементов группы D_3 допустимы два типа преобразований:

$$A_1, E_1 \qquad (2)$$

Наличие в (2) неинвариантного типа и приводит к искажению картины описания, соответствующей нежесткому симметричному волчку с точечной группой симметрии C_{3v}. Конкретное построение показывает, что искаженная картина полностью соответствует описанию нежесткого асимметричного волчка с точечной группой симметрии C_s. Включение в рассмотрение в данной схеме вырожденных электронно-колебательных состояний означает учет резонансных взаимодействий внутри квазивырожденной совокупности состояний, возникающей при редукции группы C_{3v} на C_s. Необходимо заметить, что преимущества схемы с введением искажения для описания жестких молекулярных систем невелики. Здесь играет роль то обстоятельство, что в любой схеме описания в качестве динамической неинвариантной группы неявно используется трехмерная группа вращений R_3 в МСК, задающая полный базисный набор ортов $|J, k\rangle$ во вращательном пространстве. Однако ситуация меняется при переходе к рассмотрению нежестких молекулярных систем.

КЛАССИФИКАЦИЯ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ДИМЕРА HF–DF

Замкнутый качественный анализ изотопически симметричной формы $(HF)_2$ димера фтористого водорода рассмотрен в [2]. Характерной особенностью изображенной на рис. 3 равновесной конфигурации димера [6] является бедность ее точечной группы $C_s = (E, \sigma^{(xz)})$, что определяется энергетически неэквивалентным положением мономеров. Такие конфигурации в [2] называются искаженными[2]. В результате димер делокализуется по двум независимым эквивалентным конфигурациям, отличающимся перестановкой мономеров и симметрично расположенным в окрестности нестабильной конфигурации с эквивалентным расположением мономеров. Последняя и задает симметрию внутреннего движения при учете проходящего через нее нежесткого перехода.

Наиболее вероятны торсионные *транс-* и *цис*-переходы [8], чьи промежуточные конфигурации имеют группы симметрии C_{2h} и C_{2v}. При замещении одного ядра H на D равновесные конфигурации становятся неэквивалентными, и внутренняя динамика, имеющая место для симметричной формы $(HF)_2$, искажается. Как следствие группы C_{2h} и C_{2v} становятся динамическими неинвариантными, причем в обеих подгруппой симметрии гамильтониана является C_s. Так как эти неинвариантные группы имеют лишь одномерные представления, то классификация торсионно-вращательных уровней в произвольном электронно-

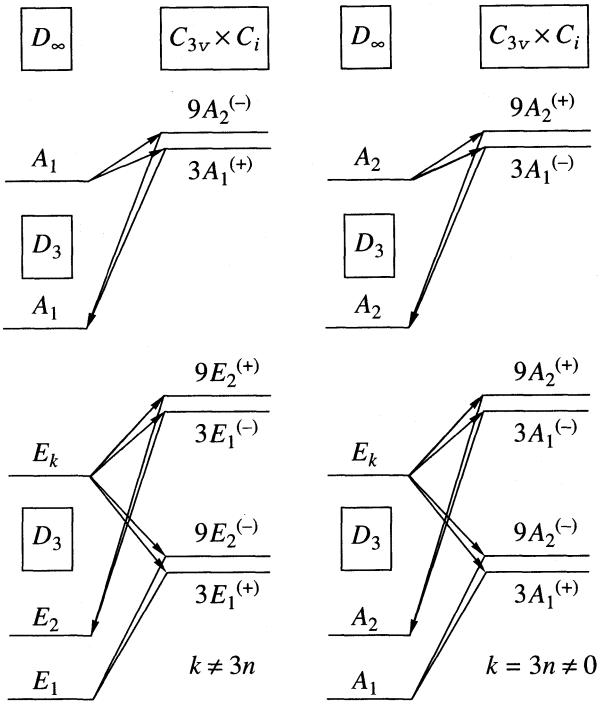


Рис. 2. Модификация классификации вращательных уровней при переходе к изотопически асимметричной форме PH_2D молекулы фосфина.

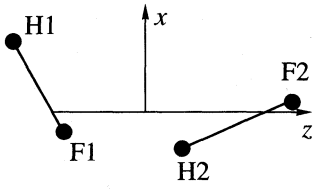


Рис. 3. Равновесная конфигурация димера $(HF)_2$ (все ядра лежат в плоскости xz, а ось z совпадает с прямой, соединяющей центры масс мономеров).

колебательном состоянии относительно преобразований группы C_s совпадает с полученной в [2] с точностью до ядерных статистических весов. Последние в данном случае одинаковы для всех уровней и равны 24. Заметим, что вследствие плоскостности равновесной конфигурации димера в спектре отсутствуют инверсионные дублеты.

Описание транс-перехода в димере HF–DF. Основное значение динамической неинвариантной группы C_{2h} связано с тем, что ее подгруппа $C_2 = (E, C_2^{(y)})$ задает смешивание двух независимых конфигураций, и ее неприводимые представления определяют полный базисный набор торсионных ортов $|A\rangle$, $|B\rangle$. Но операции группы C_2 являются и вращениями димера как целого, действующими на вращательные орты. Как следует из классификации, для описания вызванных торсионным движением расщеплений вращательных

[2] Единая точка зрения на механизмы подобного искажения как проявления псевдоэффекта Яна–Теллера изложена в [7].

Таблица 1. Разбиение полного набора торсионно-вращательных ортов при учете *транс*-перехода по неприводимым представлениям группы $U_2 \times C_2$ (вращательные части задаются симметричным и антисимметричным представлениями e, o группы U_2)

$U_2 \times C_2$	Орты	$U_2 \times C_2$	Орты
A_e	$e\|A\rangle$	B_e	$e\|B\rangle$
A_o	$o\|B\rangle$	B_o	$o\|A\rangle$

Таблица 2. Разбиение полного набора торсионно-вращательных ортов при учете *гош*-перехода по неприводимым представлениям группы $U_2 \times C_2'$ (вращательные части задаются неприводимыми представлениями группы D_2 в осях z, y, x)

$U_2 \times C_2'$	Орты	$U_2 \times C_2'$	Орты
a_e	$A\|a\rangle$	b_e	$A\|b\rangle$
	$B_2\|b\rangle$		$B_2\|a\rangle$
a_o	$B_3\|a\rangle$	b_o	$B_1\|a\rangle$
	$B_1\|b\rangle$		$B_3\|b\rangle$

уровней, заданных группой D_2 жесткого асимметричного волчка, достаточно выделить из группы $C_{2h} \times C_i$ ее вращательную подгруппу $U_2 \times C_2$, где $U_2 = (E, \sigma^{(xz)}i)$. Операции группы U_2 действуют только на вращательные орты. При этом элементы $\sigma^{(xz)}i$ и $C_2^{(y)}$, с точки зрения вращения димера как целого, определяют один и тот же поворот, и поэтому их действие на вращательные орты совпадает. В итоге легко имеем приведенное в табл. 1 разбиение полного набора торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы $U_2 \times C_2$, причем вращательная часть ортов учитывает торсионный вклад во вращение димера как целого. Заметим, что это разбиение совпадает с таковым для $(HF)_2$.

Качественное искажение картины описания при изотопическом замещении формально связано с тем, что при этом происходит удвоение возможных представлений для эффективных торсионно-вращательных операторов физических величин. А именно, в группе $U_2 \times C_2$ допустимы представления A_e, B_e и A_o, B_o соответственно для операторов, инвариантных относительно инверсии i и меняющих знак при ее действии. В частности, для эффективного гамильтониана появляется искажающее неинвариантное представление B_e, и его полное выражение приобретает вид

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} (H_{2n}^{(A)} + H_{2n+3}^{(A)} + H_{2n+2}^{(B_2)} + H_{2n+1}^{(B_2)}). \qquad (3)$$

Здесь верхний индекс задает тип неприводимого представления вращательной группы D_2 в осях $(3, y, 1)$, по которому преобразуются допустимые комбинации компонент углового момента, а нижний индекс есть суммарная степень по этим компонентам. Вследствие учета *транс*-перехода коэффициенты перед вращательными комбинациями в первом, втором, третьем и четвертом вкладах в (3) зависят соответственно от операторов $\hat{c}$, $\hat{f}$, $\hat{d}$ и $\hat{g}$, действующих в торсионном пространстве:

$$\hat{c} = c^{(1)}I + c^{(2)}e_3 + c^{(3)}e_1, \quad \hat{f} = f^{(1)}e_2,$$
$$\hat{d} = d^{(1)}I + d^{(2)}e_3 + d^{(3)}e_1, \quad \hat{g} = g^{(1)}e_2, \qquad (4)$$

где e_k, I – определенные в двумерном пространстве *транс*-перехода компоненты оператора координатного спина и тождественный оператор [2], а $c^{(k)}$, $f^{(k)}$, $d^{(k)}$ и $g^{(k)}$ – действительные спектроскопические константы. При этом члены неинвариантного типа B_e в (3), (4) определяются константами $c^{(3)}, f^{(1)}$ и $d^{(3)}, g^{(1)}$.

Описание цис-перехода в димере HF–DF. В динамической неинвариантной группе C_{2v} смешивание двух независимых конфигураций задает подгруппа $C_2' = (E, C_2^{(x)})$, и ее неприводимые представления определяют полный набор торсионных ортов $|a\rangle$, $|b\rangle$. Для описания торсионно-вращательных уровней достаточно выделить из группы $C_{2v} \times C_i$ ее вращательную подгруппу $U_2 \times C_2'$, причем операции группы C_2' действуют и на торсионные и на вращательные орты, а операции группы U_2 – только на вращательные. В результате получаем приведенное в табл. 2 разбиение полного набора торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям группы $U_2 \times C_2'$, аналогичное случаю $(HF)_2$.

Неинвариантность группы $U_2 \times C_2'$ приводит к удвоению ее возможных представлений для эффективных торсионно-вращательных операторов физических величин. Становятся допустимыми представления a_e, b_e и a_o, b_o соответственно для операторов, инвариантных относительно инверсии i и меняющих знак при ее действии. Для эффективного гамильтониана появляется искажающее неинвариантное представление b_e и его полное выражение приобретает вид, аналогичный (3), (4) со следующими отличиями: 1) верхний индекс в (3) задает тип неприводимого представления вращательной группы D_2 в осях (z, y, x); 2) в выражении (4) для операторов $\hat{c}$, $\hat{f}$, $\hat{d}$ и $\hat{g}$ делается замена $e_k \longrightarrow \sigma_k$, $I \longrightarrow I_\sigma$, где σ_k и I_σ – компоненты оператора координатного спина и тождественный оператор, определенные в двумерном прост-

ранстве *цис*-перехода [2]; 3) члены неинвариантного типа b_e определяются константами $c^{(3)}$, $f^{(1)}$ и $d^{(1)}$, $d^{(2)}$.

Совместное описание транс- и цис-переходов в димере HF–DF. В совместном описании *транс*- и *цис*-переходов торсионно-вращательные орты записываются в виде произведения двух спиновых ортов для двух вариантов нежесткого движения на вращательный орт и принадлежат одновременно определенным представлениям групп $U_2 \times C_2$ и $U_2 \times C_2'$. При этом необходимо учесть, что: 1) указанные группы пересекаются по подгруппе U_2; 2) размерность функционального пространства не должна возрастать, так как оба перехода смешивают один и тот же набор двух независимых конфигураций. Это приводит к некоторой корреляции между представлениями групп C_2 и C_2' в допустимых торсионно-вращательных ортах. Эту корреляцию можно выбрать аналогично случаю $(HF)_2$:

$$A \longleftrightarrow a, \quad B \longleftrightarrow b. \tag{5}$$

Получающееся при этом разбиение полного набора торсионно-вращательных ортов по неприводимым представлениям групп $U_2 \times C_2$ и $U_2 \times C_2'$ приведено в табл. 3.

Аналогично строятся и торсионно-вращательные операторы физических величин. Для эффективного гамильтониана с учетом корреляции (5) получаем два возможных типа представлений групп $U_2 \times C_2$, $U_2 \times C_2'$:

$$(A_e, a_e), (B_e, b_e), \tag{6}$$

второе из которых является неинвариантным. Полное выражение для гамильтониана имеет вид (3) с интерпретацией верхнего индекса подобно случаю *цис*-перехода и при следующих операторах $\hat{c}$, $\hat{f}$, $\hat{d}$ и $\hat{g}$:

$$\begin{aligned}
\hat{c} &= (c^{(1)}I + c^{(2)}e_3)I_\sigma + (c^{(3)}I + c^{(4)}e_3)\sigma_3 + \\
&\quad + c^{(5)}e_1\sigma_1 + c^{(6)}e_2\sigma_2, \\
\hat{f} &= f^{(1)}e_1\sigma_2 + f^{(2)}e_2\sigma_1, \\
\hat{d} &= (d^{(1)}I + d^{(2)}e_3)\sigma_1 + (d^{(3)}I_\sigma + d^{(4)}\sigma_3)e_1, \\
\hat{g} &= (g^{(1)}I + g^{(2)}e_3)\sigma_2 + (g^{(3)}I_\sigma + g^{(4)}\sigma_3)e_2.
\end{aligned} \tag{7}$$

Характерной чертой совместного описания является наличие в (7) нетривиальных перекрестных членов по двум типам нежесткого движения. Напомним, что на основе альтернативных методов даже для изотопически симметричной формы димера фтористого водорода с помощью весьма формальной и громоздкой процедуры [8] удается построить эффективный торсионно-вращательный гамильтониан лишь в предположении о независимости нежестких движений.

Таблица 3. Разбиение полного набора торсионно-вращательных ортов при совместном учете *транс*- и *гош*-переходов по неприводимым представлениям групп $U_2 \times C_2$ и $U_2 \times C_2'$ (вращательные части задаются неприводимыми представлениями группы D_2 в осях z, y, x)

$U_2 \times C_2$, $U_2 \times C_2'$	Орты	$U_2 \times C_2$, $U_2 \times C_2'$	Орты
A_e, a_e	$A\|A\rangle\|a\rangle$	B_e, b_e	$A\|B\rangle\|b\rangle$
	$B_2\|A\rangle\|b\rangle$		$B_2\|B\rangle\|a\rangle$
A_o, a_o	$B_3\|B\rangle\|a\rangle$	B_o, b_o	$B_1\|A\rangle\|a\rangle$
	$B_1\|B\rangle\|b\rangle$		$B_3\|A\rangle\|b\rangle$

Фактически изложение в данной работе строится на выделенной роли в качественном анализе высокосимметричной формы рассматриваемой молекулярной системы. В связи с этим отметим, что такая форма, по-видимому, играет выделенную роль и в аналитическом решении уравнений движения. В качестве примера можно указать работу [9] по расчетам энергии связи различных форм четырехчастичных мезомолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Буренин А.В.* // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 3. С. 87.
2. *Буренин А.В.* // Там же. 1999. Т. 169. № 6. С. 673.
3. *Эллиот Дж., Добер П.* Симметрия в физике. Т. 2. М.: Мир, 1983.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
5. *Каплан И.Г.* Симметрия многоэлектронных систем. М.: Наука, 1969.
6. *Harmony M.D., Laurie V.W., Kuczkowski R.L. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1979. V. 8. № 3. P. 619.
7. *Берсукер И.Б.* Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987.
8. *Hougen J.T., Ohashi N.* // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 109. P. 134.
9. *Ребане Т.К.* // Оптика и спектроскопия. 1999. Т. 86. С. 33.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1452–1457

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 537.226.33

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ КЮРИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА УЛЬТРАСЛАБЫМ ПОТОКОМ ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ

© 2000 г. А. Г. Липсон, Д. М. Саков, Е. И. Саунин, В. А. Кузнецов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 28.05.99 г.

Обнаружены эффекты подавления спонтанной деформации (поляризации) при взаимодействии ультраслабых потоков тепловых нейтронов ($I_n \sim 30$ н/(с см^2)) с частично дейтерированными кристаллами триглицинсульфата в окрестности точки Кюри при фазовом переходе параэлектрик–сегнетоэлектрик. Изменение электрофизических свойств данных кристаллов связано с аномальным увеличением вероятности захвата тепловых нейтронов в окрестности T_c и разрывом водородных связей в них.

Под действием ионизирующего излучения в большинстве диэлектриков генерируется нескомпенсированный электрический заряд, объемная плотность которого зависит от величин мощности радиационной дозы [1, 2]. Особенно сильно влияние радиации на вещества, содержащие большое количество слабых водородных связей. К таким веществам, в частности, относится большинство водород(дейтерий)содержащих сегнетоэлектриков. Известно [3–8], что малые дозы рентгеновского и γ-излучений, взаимодействующих с кристаллами триглицинсульфата (ТГС) и изоморфных ему соединений, наносят значительные радиационные повреждения. Установлено, что дозы рентгеновского излучения, вызывающие радиационные повреждения решетки ТГС, столь малы, что ставится под сомнение правильность определения его кристаллографической структуры с помощью методов рентгеноструктурного анализа. В случае облучения кристаллов ТГС большими дозами γ-излучений (несколько Мрад) происходит смещение температуры Кюри в область низких температур на несколько градусов, обусловленное частичным подавлением спонтанных деформаций в кристалле [6–8]. В отличие от ионизирующих излучений считается, что нейтронные потоки способны вызвать заметные радиационные повреждения лишь при достаточно больших дозах. Это связано с тем, что нейтроны практически не генерируют электронно-дырочные пары, так что дефекты, образованные ими, определяются смещением позиций (отдачей ядер) в процессах упругого и неупругого рассеяния и радиационного захвата. Поэтому изменение диэлектрических свойств кристаллов ТГС изучалось лишь при облучении их реакторными нейтронами при величине плотности потока $I \gtrsim \gtrsim 10^{10}$ н/с (см^2) [9].

Вместе с тем в процессах сегнетоэлектрического фазового перехода через точку Кюри (T_c), сопровождающегося переполяризацией кристалла, создаются сильно неравновесные условия. В этом случае содержащиеся в кристалле атомы водорода (дейтерия) приобретают значительную подвижность. Кроме того, при фазовых переходах типа порядок–беспорядок и разбиении кристаллов на домены генерируется значительное количество упругих деформаций в виде неравновесных фононов и многофононных возбуждений. При фазовых переходах такого типа связи в кристалле находятся в напряженном состоянии (под действием избытка упругой энергии), откуда следует, что самые слабые из них (водородные) могли бы эффективно разрушаться под действием даже сверхмалых доз проникающего излучения, в том числе тепловых нейтронов. Это возможно в том случае, если в сегнетоэлектрическом кристалле созданы условия для эффективного захвата нейтронов. В процессе захвата, например, теплового нейтрона выделяемая энергия связи образующегося при захвате ядра может целиком передаваться решетке [10], т.е. расходоваться на разрыв химических связей (создание радиационных повреждений).

Поскольку типичные величины энергии связи нейтронов в ядре лежат в области 2–8 МэВ, а энергия ионизации химических связей ~5 эВ, то при захвате одного нейтрона могло бы генерироваться не менее 10^6 электронных возбуждений. Поэтому можно предположить, что облучение сегнетоэлектрических кристаллов именно в процессе перехода через T_c даже сверхмалыми доза-

ми нейтронов, т.е. такими, которые не приводят к заметной активации кристалла ($I_n \ll 10^5$ н/(с см^2)), способно создать измеряемые заряды [11]. Особенно ярко такие процессы должны быть выражены в частично дейтерированных (содержащих одновременно и водород, и дейтерий) сегнетоэлектриках с водородными связями, в которых возможно аномальное увеличение сечения захвата тепловых нейтронов при образовании в них молекулярных комплексов типа $[D^+H^-]$ [12]. В связи с изложенным целью настоящей работы явилось исследование физико-химических свойств сегнетоэлектрических кристаллов ТГС (D, H), облученных сверхслабыми потоками термализованных нейтронов в окрестности T_c, а также изучение процесса захвата таких нейтронов в кристаллической решетке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали сегнетоэлектрические монокристаллы $(ND_2CD_2COOH)_3 \cdot D_2SO_4$ со степенью дейтерирования ~60% (T_c = 330.6 K). Образцы ТГС вырезали из монокристаллической пластины в направлении (010). Они представляли собой прямоугольные призмы размером 10 × 1 0 × 2 мм^3. Изучение электрической активности образцов и контроль температурного положения сегнетоэлектрического перехода осуществляли с помощью метода термостимулированной деполяризации (ТСД) [11]. Нагрев и охлаждение образцов осуществляли в линейном режиме со скоростью 0.15 K/c.

Для контроля нейтронного потока, проходящего через кристалл, использовали покрытый кадмиевым листом блок пропорциональных счетчиков нейтронов NWJ-62, описанный в [7, 8], окруженный пассивной защитой из полиэтиленовых [ПЭ] блоков "neutrostop" (Co) толщиной 15 см. Схема установки представлена на рис. 1. В качестве источника нейтронов использовали ампулу ^{252}Cf, помещенную в свинцовый контейнер, который находился внутри герметичного ПЭ-блока с толщиной стенок 2.5 см. Источник располагался на расстоянии r_1 = 9 см от поверхности образца, который, в свою очередь, находился на фиксированном расстоянии r_2 = 6 см от детектора нейтронов. Эффективность детектора по отношению к нейтронам от ^{252}Cf-источника (интенсивность I = = 2.8 × 10^2 в телесный угол 4π), определяемая с помощью калибровки с учетом используемой геометрии измерений составила E = 1.1% [10–13].

Для выяснения роли тепловых нейтронов в изменении электрофизических свойств кристалла ТГС наряду с описанными выше проводили контрольные эксперименты другого вида. В этом случае кристалл и ячейку ТСД герметично закрывали кадмиевой фольгой толщиной 1 мм, которая

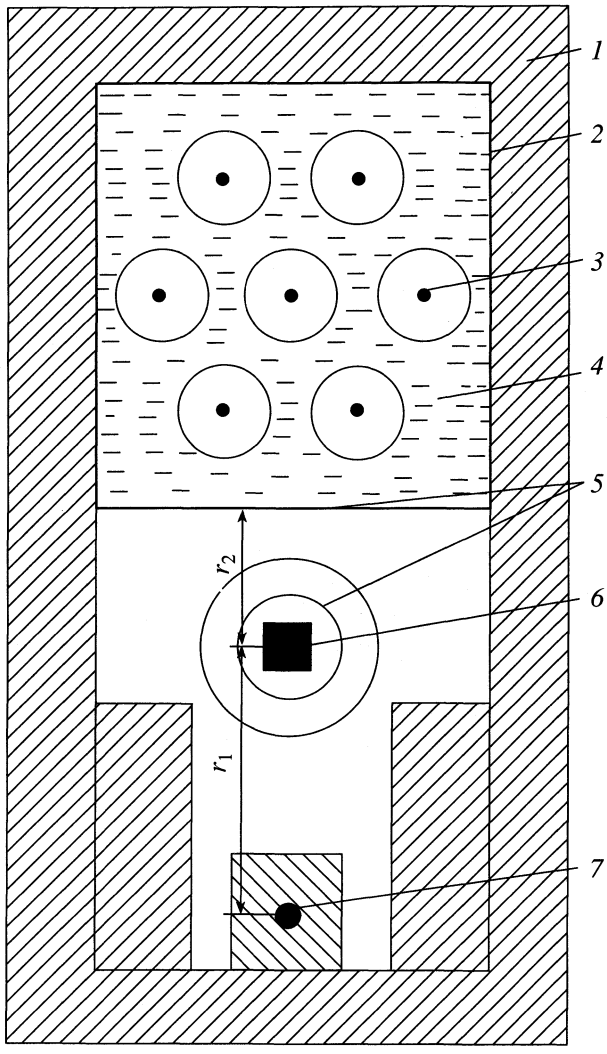


Рис. 1. Схема экспериментальной установки; *1* – полиэтилен (Co), *2* – детектор, *3* – счетчики, *4* – силиконовое масло, *5* – Cd-фольга, *6* – криостат с кристаллом ТГС, *7* – ^{252}Cf-источник нейтронов.

надежно обеспечивала поглощение нейтронов с энергией $E_n \le 0.1$ эВ и пропускала быстрые нейтроны [14–16]. В данном виде контрольных экспериментов также проводили нейтронные и электрические (ТСД) измерения при фазовом переходе через T_c и в интервалах $T \gg T_c$ и $T \ll T_c$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Согласно проведенным оценкам с использованием нейтронного, а также HpGe (чистый Ge) γ-детекторов (контроль интенсивности линии 2225 кэВ, отвечающей захвату теплового нейтрона в замедлителе [17]), величина потока тепловых нейтронов внутри установки составила $I_n \approx$ ≈ 30 н/(с см^2). Данные по изменению величины нейтронного потока при прохождении через кристаллы ТГС представлены в таблице. Видно, что

Параметры нейтронного фона установки в сериях экспериментов при фазовом переходе кристалла ТГС через точку Кюри

Серия	$\langle N_ф \rangle$, $с^{-1}$	$\langle N_{эф} \rangle$, $с^{-1}$
I	$(1.41 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	$(1.00 \pm 0.10) \times 10^{-2}$
II	1.260 ± 0.016	1.176 ± 0.015
III	1.150 ± 0.014	1.160 ± 0.015

Обозначения: серия I – в условиях космического нейтронного фона; II – с ^{252}Cf-источником нейтронов; (III) – с ^{252}Cf-источником; образец покрыт Cd-фольгой; в серии I – 50 циклов, в сериях II и III – 40; $\langle N_{эф} \rangle$ – среднее число отсчетов, полученных в циклах нагрев –охлаждение в окрестности T_c; $\langle N_ф \rangle$ – то же при $T \ll T_c$ и $T \gg T_c$ (фон контрольных экспериментов).

кристаллы ТГС являются хорошими поглотителями нейтронов в процессе термоциклирования в окрестности T_c. Поглощение нейтронов имеет место как в космическом фоне, так и при использовании ^{252}Cf-источника. Существенно, что при увеличении нейтронного фона в 100 раз абсолютная величина эффекта поглощения возрастает в ~20 раз. Таким образом, в результате взаимодействия с кристаллами ТГС в окрестности T_c происходит ослабление нейтронного потока внутри ПЭ-защиты на 2.0–2.5%. Характерно, что эффекты поглощения нейтронов и в условиях космического фона, и при облучении источником ^{252}Cf наблюдаются во всех интервалах, соответствующих спектру ТСД (электрической активности образца) как при охлаждении, так и при нагреве (рис. 2). В контрольных экспериментах с образцами ТГС, покрытыми Cd-фольгой, поглощения нейтронов в окрестности T_c не зафиксировано (таблица). В этом случае счет нейтронов в интервале, соответствующем области электрической активности кристалла, не отличим от счета в интервалах $T \gg T_c$ и $T \ll T_c$. Поэтому однозначно можно утверждать, что эффект поглощения нейтронов в окрестности T_c обусловлен захватом исключительно тепловых нейтронов ($E_n < 0.2$ эВ).

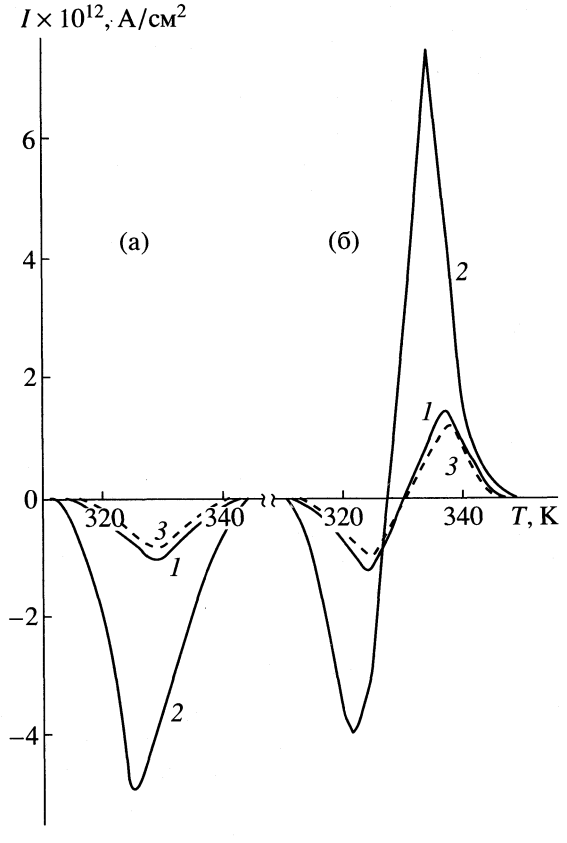


Рис. 2. Спектры ТСД образца ТГС при охлаждении (а) и нагреве (б) в условиях космического нейтронного фона (*1*), с ^{252}Cf-источником нейтронов (*2*) и с ^{252}Cf-источником: образец покрыт Cd-фольгой (*3*).

Захват тепловых нейтронов в частично дейтерированных кристаллах ТГС при облучении в окрестности T_c приводит к значительным изменениям их спектров ТСД по сравнению с полученными в условиях космического фона (рис. 2а, 2б, кривые 2). Можно выделить четыре главные особенности.

1. Для спектров ТСД облученных в процессе перехода через T_c образцов наблюдается смещение максимумов тока на ~3.5 K в область низких температур. Это указывает на соответствующее уменьшение T_c облученных образцов по сравнению с T_c образцов, термоциклированных в условиях космического фона.

2. Зафиксировано значительно (в 8–9 раз) увеличение интенсивности сигналов ТСД для облученных образцов.

3. Происходит изменение энергии активации процесса переполяризации δ, вычисленной из спектров ТСД по методу Гарлика–Гибсона [18]. В облученных кристаллах ТГС происходит возрастание δ на ~0.3 эВ (δ = 1.0 эВ в условиях естественного фона и δ = 1.3 эВ при экспериментах с ^{252}Cf-источником нейтронов).

4. В спектрах ТСД кристаллов ТГС, покрытых кадмиевой фольгой, изменений, указанных выше, не происходит. Такие спектры аналогичны спектрам термостимулированных токов для ТГС в космическом нейтронном фоне (рис. 2а, 2б, кривые *1*). Однако при этом кристалл имеет T_c (положение максимума пика ТСД) на 0.5 K выше (рис. 2а, 2б, кривые *3*), чем кристалл ТГС, не покрытый кадмием. Интенсивность максимума ТСД для образцов, покрытых Cd-фольгой несколько ниже, чем у кристаллов, не покрытых кадмием, термоциклирующих в условиях космического фона (рис. 2). Эти данные также свидетельствуют о том, что эффект изменения электрофизических свойств в частично дейтерированных сегнетоэле-

ктриках в окрестности T_c обусловлен поглощением исключительно тепловых нейтронов.

Отметим, что эксперименты, в которых облучение кристаллов ^{252}Cf-источником нейтронов производилось при $T \ll T_c$ или $T \gg T_c$ соответственно (облучение в окрестности T_c не проводилось), не приводят к последующему изменению спектров ТСД при прохождении T_c. Кроме того, после облучения кристаллов ТГС в окрестности T_c и последующего перехода через T_c в отсутствие источника спектры ТСД неотличимы от полученных в космическом фоне. Отсюда следует, что изменение характера электрической активности ТГС при облучении слабыми потоками тепловых нейтронов происходит лишь в момент облучения и только в окрестности T_c.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим возможные физические причины наблюдаемых эффектов захвата нейтронов, изменения диэлектрических свойств и кристаллической структуры в кристаллах ТГС, облучаемых слабыми потоками тепловых нейтронов в окрестности T_c.

В случае облучаемых нейтронами кристаллов ТГС сдвиг T_c в область низких температур на 3.5 K (рис. 2, кривые *1*, *2*) по отношению к необлученным кристаллам указывает на то, что облучаемый кристалл в процессе проведения измерений становится механически зажатым между двумя электродами [3, 4]. Причиной этого эффекта, как известно, является частичное подавление спонтанных деформаций в кристалле, приводящее к подавлению спонтанной поляризации при переходе в области $T \geq T_c$ по сравнению со "свободным" кристаллом, т.е. к уменьшению сегнетоэлектрической области. Отметим, что ниже T_c спонтанная деформация и поляризация сохраняются, поскольку кристалл разбивается на домены, в которых деформация присутствует, в то время как сам кристалл в целом имеет нулевую деформацию. Очевидно, что подавление спонтанной деформации должно быть обусловлено переходом части энергии доменных стенок в энергию пластических деформаций при взаимодействии кристалла ТГС с потоком тепловых нейтронов на переходе. (Здесь мы допускаем, что в условиях космического фона кристалл остается "свободным"). Выделяемая в таком процессе фазового перехода энергия пластических деформаций расходуется на диэлектрические потери при трении доменов, генерацию заряженных дефектов, дислокаций и микротрещин в приповерхностной области кристаллов.

Все эти процессы приводят, в свою очередь, к возрастанию поверхностного заряда в кристалле. Увеличение поверхностного заряда влечет за собой усиление электрической активности образца в окрестности T_c за счет проявления пироэлектрического эффекта, характерного и для обычных трибоэлектретов [19, 20]. При этом возрастает интенсивность сигнала ТСД и увеличивается энергия активации переполяризации, вследствие роста механического сопротивления процессу переключения доменов при возрастании дефектности структуры. Другими словами, процесс "зажатия" кристалла выражается в появлении пьезоэффекта $T \ll T_c$, т.е. в инициировании в нем заряда при внешнем механическом воздействии. При этом спонтанная деформация в облучаемом кристалле частично подавлена. Это, в свою очередь, может быть обусловлено тем, что упругая энергия доменных стенок в ТГС затрачивается на взаимодействие нейтрона с комплексами $[D^+H^-]$ в процессе их захвата и трансформируется в энергию пластических деформаций. Известно, что процесс переполяризации кристаллов ТГС в обычном случае (в отсутствие облучения) определяется переходом водорода из группы COOH иона глициния на дипольный ион $(ND_2)D^+CH_2COO^-$:

$$[(ND_2)D^+CD_2COO^-](ND_3^+CD_2COOH)_2SO_4^{2-}$$

В результате происходят смещение и переупорядочение атомов азота через сложную систему водородных связей, изменяющих положение глициновых групп и ионов глициния, вследствие чего образуется поляризованное состояние. В случае облучения тепловыми нейтронами, т.е. при наличии избытка энергии пластических деформаций (возникающего при захвате нейтронов) вблизи доменной стенки может произойти разрыв короткой (~2.44 Å) водородной связи O–H...O в группе $(ND_2)D^+CH_2COO^-$. При этом водород становится подвижным и может перескочить в группу $(ND_2)D^+$, где, по-видимому, образуется комплекс $[D^+H^-]$. Дополнительный электрон может быть захвачен атомом водорода при взаимодействии с отрицательно заряженным участком доменной стенки. Кроме того, генерируется дополнительный отрицательный заряд COO^-, который в условиях приложения электрического поля (ТСД) дрейфует к поверхности образца и увеличивает его поляризацию. Энергия разрыва короткой водородной связи в ТГС составляет $E_H \approx 0.3$ эВ/ат. Это соответствует разности $\delta_1 - \delta_2$, т.е. разности энергий активации процессов переполяризации облученного и необлученного кристалла.

Таким образом, процесс переполяризации облученных образцов ТГС включает в себя и стадию разрыва короткой водородной связи O–H...O, в результате чего энергия активации δ_2 увеличивается на величину E_H. Образующиеся дефекты структуры затрудняют переключение доменов, и поэтому $\delta_1 > \delta_2$, поскольку для активации доменов необходимо затратить дополнительную энергию

E_H. Это эквивалентно тому, что в величину энергии активации процесса ТСД кроме энергии переполяризации должна входить дополнительная часть, ответственная за активацию зарядов из ловушек глубиной 0.3 эВ, создающих внешнее поляризующее поле, т.е. увеличивающих сигнал ТСД. Если одна водородная связь в системе связей, соединяющих атом азота глициновых групп с атомами кислорода сульфатных отсутствует, то для создания поляризованного состояния необходимо к этой системе приложить бóльшую энергию, чем к неповрежденной системе (на величину E_H). Следовательно, и энергия активации переполяризации в облученных образцах увеличится на E_H.

Нетрудно убедиться, что энергия, необходимая для увеличения электрической активности ТГС при облучении, может быть обеспечена при захвате пересекающих кристалл тепловых нейтронов. Действительно, среднее увеличение заряда в облучаемом кристалле по сравнению с необлучаемым в единицу времени составило $\Delta Q = Q_2 - Q_1 = 8 \times 10^{-10}$ Кл/(см^2 с), что соответствует генерации в кристалле $n_e \approx 2 \times 10^7$ с$^{-1}$ элементарных зарядов под действием нейтронного облучения. Энергия, необходимая для образования такого числа зарядов, с учетом приведенных выше рассуждений, составит $W_e = n_e E_H$. Отсюда $W_e \approx 6 \times 10^6$ эВ/(см^2 с). С другой стороны, ежесекундно в окрестности T_c в кристалле захватывается поток $I_n \approx 8.1$ н/(см^2 с). Полагая, что захват нейтронов на доменных стенках происходит безызлучательно (по аналогии с эффектом Мессбауэра [21]) с передачей энергии захватного излучения ($E \geq 2.22$ Мэв) решетке, получим суммарную мощность, выделяемую при нейтронном облучении кристалла $W_n \geq 1.32 \times 10^7$ эВ/с. Очевидно, что $W_n > W_e$, и поэтому энергии, выделяемой в неупругой форме при захвате тепловых нейтронов от ^{252}Cf-источника, достаточно для создания экспериментально наблюдаемого "избыточного" заряда в облученных образцах ТГС. Отметим, что увеличение поляризационного заряда в кристаллах ТГС при фазовом переходе при облучении тепловыми нейтронами можно рассматривать также как следствие увеличения общей площади доменных стенок, по аналогии с эффектом действия малых доз γ-излучения (~0.1 Мрад) на ТГС [8].

Полученные в работе экспериментальные данные свидетельствуют о том, что сверхмалые дозы тепловых нейтронов способны вызвать в неравновесных системах с избытком упругой энергии (при фазовом переходе) заметные структурные изменения вследствие поглощения нейтронного потока. Это связано с тем, что для разрушения напряженных водородных связей в кристаллах, находящихся в состоянии фазового перехода типа порядок–беспорядок (в окрестности T_c), достаточно малого количества поглощенной энергии. При этом поглощение энергии кристаллом осуществляется когерентным образом, т.е. как единым целым [21]. Поэтому при облучении подобных систем малыми дозами проникающей радиации в условиях концентрации упругой энергии и трансформации ее в энергию пластических деформаций достигается разрушение решетки (создание заряженных дефектов и микротрещин).

Причиной подавления спонтанной деформации и возможного увеличения сечения захвата тепловых нейтронов в окрестности T_c частично дейтерированных сегнетоэлектриков может быть аномально высокое значение коэффициента взаимодействия фононов решетки с угловыми моментами квазимолекул HD [22]. Это значение более чем на 2 порядка превышает величину аналогичного коэффициента для молекул H_2 и D_2. Последнее обстоятельство связано со значительной асимметрией молекул HD в кристаллической решетке сегнетоэлектриков, в которых центр масс и центр взаимодействия зарядов смещены друг относительно друга на 0.12 Å. Поэтому образующиеся в окрестности T_c данных сегнетоэлектриков молекулярные комплексы D^+H^- должны быть, по существу, стоками энергии упругой деформации, что и предопределяет механическое зажатие (подавление спонтанной деформации) в таких кристаллах.

Следует отметить также, что, в частности, для кристаллов ТГС (D_xH_{1-x}) определение структуры и T_c в условиях обычного космического нейтронного фона могут быть неточны, поскольку уже при поглощении фоновых потоков тепловых нейтронов в нем происходит разрушение водородных связей, влекущее за собой изменение его электрофизических характеристик.

Авторы благодарны А.В. Стрелкову (ОИЯИ, Дубна) и В.В. Громову (ИФХ РАН) за ценные замечания и полезные советы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 95-03-08014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Громов В.В.* Электрический заряд в облученных материалах. М.: Энергоиздат, 1982.
2. *Sessler G.M., West J.E., Gerhard G.* // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 563.
3. *Иона Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965.
4. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные материалы. М.: Наука, 1981.
5. *Волк Т.Р., Рахимов И., Сарнацкий В.М. и др.* // ФТТ. 1985. Т. 27(12). С. 3613.
6. *Струков В.А., Тараскин С.А., Сонг Ионг Вонг и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1993. Т. 57(6). С. 12.
7. *Hatano J., Suda F.* // Ferroelectrics. 1978. V. 20/22. P. 265.

8. *Мелешина В.А., Белугина Н.В., Шлеммбах Х.И. и др.* // Кристаллография. 1995. Т. 40(5). С. 863.
9. *Fatuzzo E.* // Helv. Phys. Acta. 1960. V. 33. P. 501.
10. *Frauenfelder H.* The Mossbauer effect. N.Y.: Benjamin, 1962.
11. *Липсон А.Г., Саков Д.М., Саунин Е.И.* // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62(10). С. 806.
12. *Geofolini G.F., Boara G., Agosteo S., Para A.F.* // Fusion Technol. 1993. V. 23. P. 465.
13. *Липсон А.Г., Саков Д.М., Саунин Е.И. и др.* // ЖЭТФ. 1993. Т. 103(6). С. 2142.
14. *Липсон А.Г., Саков Д.М., Кузнецов В.А. и др.* // ФТТ. 1991. Т. 33(2). С. 341.
15. *Гуревич И.И., Тарасов Л.В.* Физика нейтронов низких энергий. М.: Наука, 1965.
16. *Липсон А.Г., Бардышев И.И., Кузнецов В.А., Ляхов Б.Ф.* // ФТТ. 1998. Т. 40(2). С. 254.
17. *Александров Ю.А.* Фундаментальные свойства нейтрона. 2-е изд. М.: Наука, 1982.
18. *Липсон А.Г., Саков Д.М., Громов В.В.* // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55(7). С. 402.
19. Electrets / Ed. by G.M. Gessler. N.Y.: Springer-Verlag, 1980.
20. *Anderson R.A., Kurtz S.R.* // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. P. 2856.
21. *Hagelstein P.L.* // Trans. Fusion. Tech. 1994. V. 26(4T). P. 461.
22. *Gannem J., Fedders P.A., Norberg R.E.* // Phys. Rev. 1993. V. B47(5). P. 2581.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1458–1463

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 53.03+539.124

О НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ СОЛЬВАТАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ВОДЕ ПРИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ

© 2000 г. И. А. Мисуркин, С. В. Титов

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 21.05.99 г.

Предложена модель превращения избыточных электронов в воде в сольватированные электроны. Вычислены энергии фоторождения избыточных электронов в воде. Для первых мгновений после рождения избыточных электронов в воде теоретически воспроизведен экспериментальный спектр поглощения воды и предсказан спектр спонтанного излучения воды.

Фотоионизация и перенос электрона в жидкостях относятся к фундаментальным процессам физической химии. В [1, 2] были обсуждены механизмы фотоионизации в дипольных жидкостях и объяснены экспериментальные зависимости для выхода электронов из воды и водных растворов KI, KBr, KCl и KOH для фотонов от 7 до 10.5 эВ.

Главным в развиваемой ниже теории является очень малая длительность процессов фотоионизации и существование постоянных дипольных моментов у молекул [1, 2]. В момент фотоионизации или другого процесса с переносом электрона жидкость электростатически неоднородна, так как для любой мгновенной конфигурации постоянных диполей локальные электростатические потенциалы на молекулах различаются. Была найдена плотность распределения молекул воды по электростатическим потенциалам или энергиям, которые имеет на этих молекулах пробный заряд [2]:

$$\rho(E) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma}\exp\left\{-\frac{[E-E_p]^2}{2\sigma^2}\right\}, \qquad (1)$$

где E_p = 1.32 эВ и σ = 0.6 эВ. Если при фотооблучении воды поглощаемая энергия больше 9.3 ± 0.3 эВ, то электроны могут выйти из воды (см. [2]). Если поглощаемая энергия меньше порога (9.3 эВ), то после фотоионизации электроны из воды не выходят и остаются в ней в виде избыточных (сольватированных) электронов. Эти процессы исследованы экспериментально [3–6]. В настоящей работе предложен способ описания зарядов, рожденных в воде при фотооблучении, и рассчитаны энергии, необходимые для образования зарядов +1 и –1 на разных расстояниях друг от друга. В основе нашей модели лежат два положения: 1) вода является совокупностью молекул, 2) электроны в воде могут находиться только на орбиталях молекул.

Рассмотрим первое положение модели. Молекулярные вещества отличаются по свойствам от веществ, построенных из атомов. При конденсации атомов с незаполненными валентными электронными оболочками они сближаются настолько, что атомные орбитали хорошо перекрываются. Поэтому валентные электроны коллективизируются и делокализуются по большому объему, и электронная структура атомарных веществ (металлов, диэлектриков или полупроводников) хорошо описывается в приближении заполненных или незаполненных зон. Если электроны частично заполняют зону с наибольшими энергиями, вещество является металлом. Если зоны заполнены полностью, вещество является полупроводником или диэлектриком.

В конденсированном состоянии молекулы с полностью заполненными молекулярными орбиталями не могут сблизиться в той же мере, как рассмотренные выше атомы, вследствие обменного отталкивания. Поэтому орбитали молекул перекрываются слабо. В результате электроны молекул не делокализованы по молекулярному кристаллу или жидкости, их электронная структура не описывается в зонной модели. Именно такая ситуация имеет место в воде: электроны каждой молекулы H_2O принадлежат только ей самой, волновая функция воды в нулевом приближении есть произведение волновых функций молекул.

Рассмотрим второе положение модели. Ирншоу [7, 8] показал, что заряженная частица в пустом пространстве не может оставаться в устойчивом равновесии под действием одних электростатических сил. Впоследствии в квантовой механике было показано, что электроны в веществе могут находиться только на атомных или на молекулярных орбиталях. Между тем в теории сольватированного электрона существует полостная модель, согласно которой, электрон расположен в некоторой полости между молекулами,

удерживаясь там чисто электростатическими силами (см. [4, 5]). Это противоречит теореме Ирншоу. Отметим это противоречие в полостной модели, авторы [9] предложили конфигурационную модель гидратированного электрона, в которой электрон был помещен на связывающей орбитали центральной молекулы кластера $(H_2O)_7$ (они полагали, что у молекулы воды есть небольшое сродство к электрону). Это согласуется со вторым положением нашей модели, но противоречит тому, что у молекулы воды нет сродства к электрону. В нашей модели избыточный электрон находится в течение короткого промежутка времени на несвязывающей орбитали молекулы воды с положительной энергией.

Рожденные при фотоионизации заряды (+1 и –1) в первое мгновение располагаются на заполненных и свободных орбиталях молекул воды: в воде появляются ионы H_2O^+ и H_2O^-. В катионе H_2O^+ на верхней заполненной орбитали нет одного электрона. Избыточный электрон расположен на нижней свободной молекулярной орбитали H_2O, которую представим в виде орбитали *s*-типа

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{Z^{3/2}}{\pi^{1/2}} \exp(-Z|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|), \qquad (2)$$

где $\mathbf{R}_i$ – координата центра молекулы H_2O с избыточным электроном, Z – параметр орбитали. Расчет H_2O в приближении Хартри–Фока (метод RHF/*cc-pV6Z* [10]) с 443 базисными функциями и оптимизацией геометрии показал, что нижняя незанятая орбиталь молекулы H_2O является несвязывающей орбиталью с энергией 0.57 эВ.

Мы полагаем, что точная энергия этой орбитали еще меньше (~0.3 эВ) и пренебрежем ею; учет таких малых энергий лежит за пределами эксперимента и нашего метода.

ПОРОГОВАЯ ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРЯДОВ В ВОДЕ

В первый момент после фотоионизации в воде появляется пара катион–анион; энергия ее образования равна (см. [1])

$$E(i+, j-) = I_i - A_j - G_{ij} - E_p(i+, j-), \qquad (3)$$

где $I_i = 12.6$ эВ – потенциал ионизации H_2O, $A_j = 0$ – ее сродство к электрону, G_{ij} (>0) – энергия взаимодействия катиона и аниона, $E_p(i+, j-)$ (>0) – энергия поляризации кристалла зарядами +1 и –1. Последняя энергия зависит от электронной поляризуемости молекулы воды ($\bar{\alpha}(H_2O) = 9.97$ а.е. [2]), от расположения молекул i и j среди других молекул и от мгновенных ориентаций их постоянных дипольных моментов [1, 2]. Как и в работе [2], мы выбрали сферический кластер из ~1060 молекул воды, расположили молекулы в узлах гранецентрированной кубической решетки с постоянной решетки $a = 4.932$ Å и рассчитали электростатическую энергию кластера (с учетом дипольдипольных взаимодействий постоянных и наведенных диполей) сначала без зарядов (энергия W_0), а затем с зарядами +1 и –1, расположенными около центра кластера на молекулах i и j на расстоянии r_{ij} (энергия $W_{+,-}(r_{ij})$). Разность $W_{+,-}(r_{ij}) - W_0 \equiv \Delta W_{+,-}(r_{ij})$ заменяет два последних члена в формуле (3); уточненная формула, включающая энергию W_0 воды без зарядов, имеет вид

$$E(i+, j-) = I_i - A_j + \Delta W_{+,-}(r_{ij}). \qquad (4)$$

При расчете $E(i+, j-)$ по формуле (4) случайным образом задаются ориентации постоянных дипольных моментов молекул кластера; расчет повторяется несколько сотен раз; величина постоянного диполя молекулы воды выбиралась равной $\bar{\mu} = 0.5$ а.е. [2].

Получив K значений $\{E(i+, j-)\}$ для некоторого расстояния r_{ij} между катионом и анионом, мы рассчитали вероятность $F(E, r_{ij})$ того, что при фотопоглощении энергии E в нашем кластере образуются заряды +1 и –1 на расстоянии r_{ij}. Вероятность $F(E, r_{ij})$ равна количеству значений $E(i+, j-)$, удовлетворяющих условию $E(i+, j-) < E$, деленному на K. Мы нашли $F(E, r_{ij})$ для семи расстояний r_{ij}: $b_1 = a/\sqrt{2}$ (ближайшее расстояние между молекулами в нашей модели), $b_2 = a$, $b_3 = a\sqrt{2}$, $b_4 = 2a$, $b_5 = 3a/\sqrt{2}$, $b_6 = 4a/\sqrt{2}$, $b_7 = 3a$. Зависимости $F(E, b_i)$ с большой точностью аппроксимируются функциями

$$F_i(E) = \int_{-\infty}^{E} \rho_i(x)dx, \qquad (5)$$

где плотность распределения $\rho_i(x)$ задана формулой (1) с некоторыми параметрами σ_i и $E_p(i)$. Не останавливаясь на величинах этих параметров, мы привели на рис. 1 зависимости $F(E, b_i)$ и $F_i(E)$, вычисленные с помощью формул (1) и (5), для $i = 1, 2$ и 7.

Из данных рис. 1 следует, что сольватированные электроны могут возникать в воде, облученной фотонами с энергиями $\hbar\omega < 6.5$ эВ, так как $F(E, b_1) \neq 0$ при $E = 6.5$ эВ. Это объясняет известные экспериментальные данные, согласно которым, при облучении воды фотонами с энергиями $\hbar\omega < 6.5$ эВ в ней образуются сольватированные электроны [4–6].

В экспериментах [3, 6] по исследованию сольватированных электронов в воде поглощалась энергия $E = 8$ эВ (энергия двух фотонов по 4 эВ). При $E = 8$ эВ (см. рис. 1) все вероятности $F(E, b_i)$ ($i = 1, ..., 7$) отличны от нуля. Это означает, что при

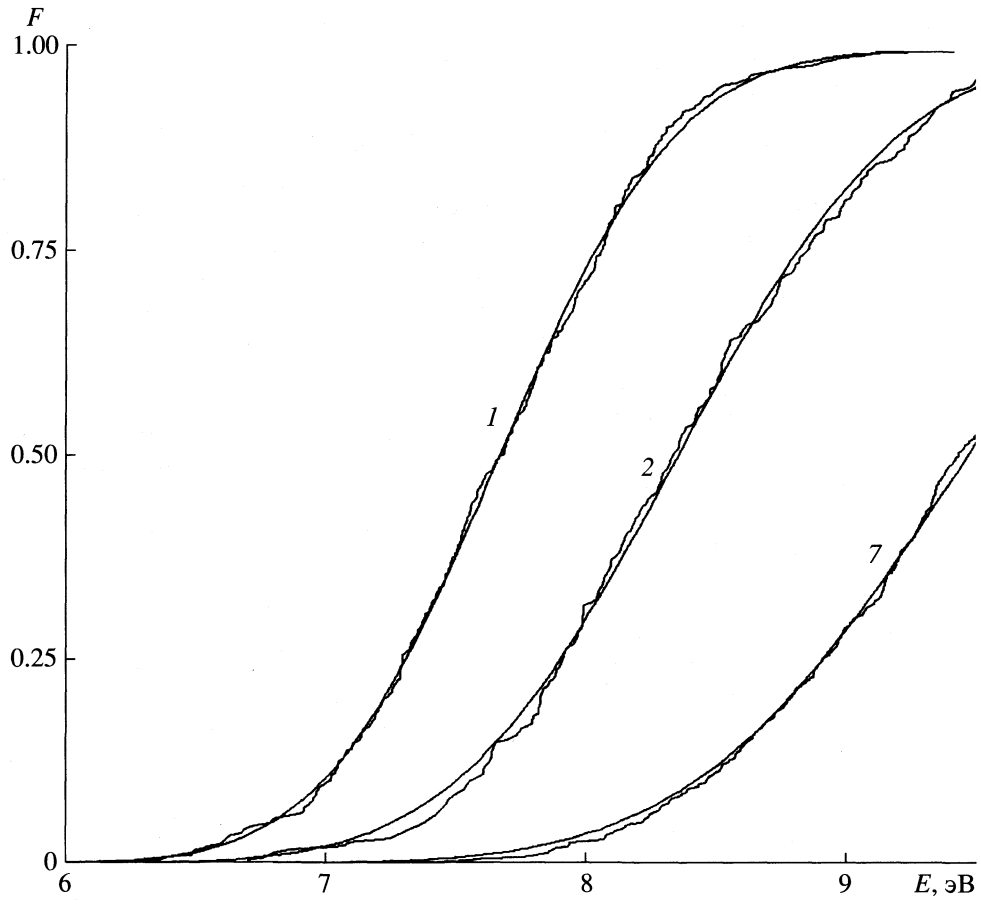


Рис. 1. Вероятности рождения зарядов +1 и –1 в воде на расстоянии b_1, b_2 и b_7 (кривые *1*, *2* и *7*) при поглощении энергии E. Показаны рассчитанные функции $F(E, b_i)$ (точки) и их аппроксиманты $F_i(E)$ (гладкие кривые), вычисленные с помощью формул (1) и (5), для $i = 1, 2$ и 7. Функции для $i = 3, 4, 5, 6$, не указанные на рисунке, лежат между $F_2(E)$ и $F_7(E)$.

поглощении такой энергии в воде рождаются избыточные электроны на разных расстояниях (от b_1 до b_7) от катиона.

ПОВЕДЕНИЕ ИЗБЫТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ВОДЕ

Появившиеся заряды будут перескакивать (туннелировать) с молекулы на молекулу, так как на каждой из них локальные потенциалы различны и изменяются вследствие поворотов соседних молекул с постоянными дипольными моментами. В дальнейшем рассмотрены только перескоки избыточного электрона (поведение положительного заряда $(H_2O)^+$ представляется аналогичным; однако, оно имеет свои особенности и будет рассмотрено отдельно). Разность энергий состояний, между которыми происходит перескок избыточного электрона, высвечивается в виде фотона. Спектр поглощения воды с избыточными электронами обусловлен поглощением фотонов при переходе электронов с молекул, имеющих меньшие энергии, на молекулы с бóльшими энергиями. Эти спектры, рассмотренные ниже, зависят от плотностей распределения электронов $\rho_{i,t}(E)$ и свободных от электрона молекул $\rho_{f,t}(E)$ по энергиям E. Плотности распределения зависят от времени t, прошедшего после появления избыточных электронов.

На интервале от 0 до 2 пс плотность $\rho_{i,t}(E)$ релаксирует в "квазиравновесную" плотность $\rho_{i,t>2}(E)$, которая будет сохраняться вплоть до гибели электронов. Плотности распределения $\rho_{i,t>2}(E)$ отвечает спектр поглощения, который наблюдается в фемтосекундных экспериментах после $t = 2$ пс [3] или в других экспериментах [4–6]. Максимум распределения $\rho_{i,t>2}(E)$, по-видимому, расположен около $E_{max} = -3$ эВ. Об этом свидетельствуют экспериментально определенная энергия извлечения избыточного электрона из воды, равная 3.3 эВ [1, 11]. За время ~2 пс избыточные электроны понижают свою энергию, быстро туннелируя в места (на молекулы) с меньшими энергиями, излучая фотоны и превращаясь в сольватированные электроны.

Рассмотрение динамики спектра поглощения избыточных электронов показало (см. рис. 2), что процесс релаксации разбит на два этапа [3]. На первом этапе изменения спектра (в области $\lambda = 1250$ нм или $\hbar\omega \simeq 1$ эВ) происходят с характерными временами $T_1 \simeq 0.2$ пс [3]. Мы полагаем, что эти изменения спектра связаны с таким быстрым процессом, как туннелирование электронов. Положения молекул измениться не успевают. На первом этапе скорость туннелирования электронов относительно велика еще и потому, что у избыточного электрона много соседей-молекул с меньшими энергиями. Через 0.2–0.4 пс процесс туннелирования электронов замедляется: как следует из вида плотности распределения (1), чем ниже энергия молекулы с электроном, тем меньше рядом молекул, куда может перейти электрон без приобретения энергии. Электрон начинает подольше задерживаться на каждой молекуле: изменения спектра проходят все медленнее и заканчиваются при $t \simeq 2$ пс.

В "квазиравновесном" состоянии с плотностью распределения избыточных (сольватированных) электронов $\rho_{i,\,t>2}(E)$ время нахождения электрона на молекуле воды, по-видимому, не может значительно превышать 10 пс. Об этом свидетельствуют такие данные. Известно [5], что у сольватированного электрона в воде при температуре 298 K подвижность $\mu = (1.98 \pm 0.25)$ см^2/(В с) и коэффициент диффузии $D = (4.9 \pm 0.10) \times 10^{-5}$ см^2/с. Эти параметры удовлетворяют соотношению Эйнштейна $D = \mu k_B T/e$, где k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона). Оценка времени перескока $\tau \simeq b^2/D$, где $b \simeq 3$ Å (ближайшее расстояние между молекулами воды) дает значение ~10 пс. Далее характерное время дипольной релаксации в воде ~10 пс. Если бы электрон задерживался на молекуле дольше этого времени, окружающие диполи успели бы подстроиться и поместить "квазианион" H_2O^- в потенциальную яму с глубиной, превышающую 3.3 эВ (экспериментальная энергия извлечения сольватированного электрона из воды [1, 11]). Этого не происходит потому, что электрон уходит с данной молекулы до установления равновесной дипольной поляризации окружающих молекул. И наконец, спектр ЭПР сольватированного электрона в воде представляет собой узкую линию: ширина ≤0.5 Э и g-фактор 2.0002 ± ± 0.0002 [5]. Отсутствие сверхтонкой структуры от протонов воды может быть следствием обменного сужения линий ЭПР вследствие быстрых перемещений электрона с молекулы на молекулу. Таким образом, в "квазиравновесном" состоянии сольватированный электрон находится в окружении неравновесной поляризации диполей и благодаря флуктуациям потенциала на молекулах воды осуществляет свою возможность протуннелировать на другую молекулу.

КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЫ С ИЗБЫТОЧНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

При перескоке (туннелировании) электрон переходит из состояния Φ_o в состояние Φ_m, где

$$\Phi_o = \psi_o \prod_n \phi_n^{(o)} \quad \text{и} \quad \Phi_m = \psi_m \prod_n \phi_n^{(m)}.$$

Здесь ψ_o и ψ_m – волновые функции избыточного электрона до и после перескока, формула (2), на молекулах с координатами $\mathbf{R}_o$ и $\mathbf{R}_m$; $\phi_n^{(o)}$ и $\phi_n^{(m)}$ – многоэлектронные волновые функции одной и той же молекулы воды с координатой $\mathbf{R}_n$, которые поляризованы зарядом электрона, находящегося на ψ_o и ψ_m соответственно; Φ_o и Φ_m являются произведениями волновых функций всех молекул воды. Функции $\phi_n^{(o)}$ и $\phi_n^{(m)}$ несколько отличаются; вследствие этого интеграл перекрывания

$$S_{om} = \left\langle \prod_n \phi_n^{(o)} \middle| \prod_n \phi_n^{(m)} \right\rangle$$

меньше единицы и зависит от расстояния $|\mathbf{R}_o - \mathbf{R}_m|$. Функциям Φ_o и Φ_m отвечают энергии E_i и E_f; (энергии электрона на молекулах с координатами $\mathbf{R}_o$ и $\mathbf{R}_m$). Согласно теории квантовых переходов с поглощением или испусканием фотона [12, 13],

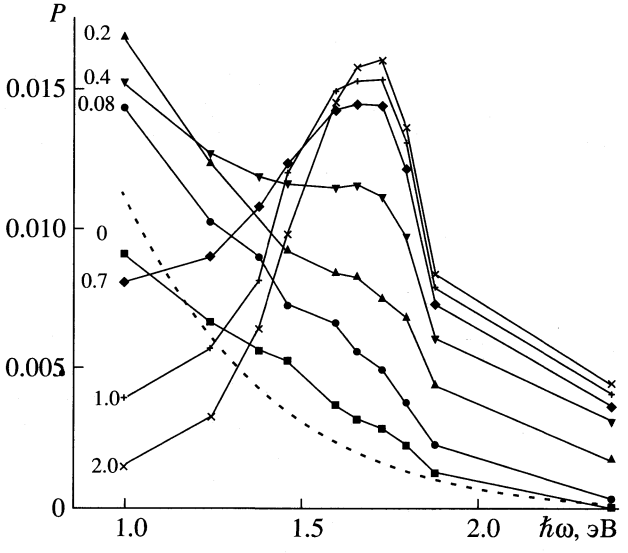


Рис. 2. Спектры поглощения воды (P – оптическая плотность, $\hbar\omega$ – энергия фотона) с избыточными электронами для указанных на рисунке времен задержки (пс) после фотоионизации жидкой воды при 21°C [3]. Линии соединят точки, полученные из экспериментальной кинетики [3]. Пунктирная линия – теоретическая зависимость, найденная по формуле (8) для нулевого времени задержки.

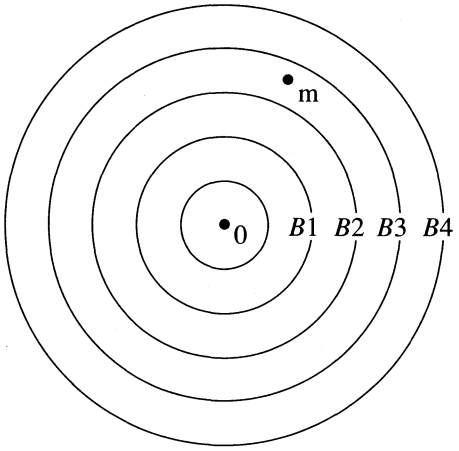


Рис. 3. Сферические области, построенные около молекулы (о) с координатой $\mathbf{R}_o$, на которой находится избыточный электрон. В каждой области *Bn* находится N_{Bn} молекул (указана только одна молекула (m) с координатой $\mathbf{R}_m$ в области *B*3), на которые может переходить электрон с молекулы (о).

вероятность (в единицу времени) перехода $i \Rightarrow f$ пропорциональна

$$w_{i(o)\Rightarrow f(m)} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{fi}|^2\delta(E_i - E_f \pm \hbar\omega), \qquad (6)$$

где знаки ± соответствуют поглощению и испусканию фотона $\hbar\omega$. При вычислении матричного элемента V_{fi} от оператора взаимодействия с электромагнитным полем появляется матричный элемент от оператора градиента ∇, действующего на координаты избыточного электрона:

$$\langle\Phi_m\nabla\Phi_o\rangle = S_{om}\langle\psi_m\nabla\psi_o\rangle.$$

Вследствие симметрии функций (2) не равна нулю только компонента $\langle\psi_m\nabla\psi_o\rangle$, направленная вдоль вектора $\mathbf{R}_o - \mathbf{R}_m$. Если $\mathbf{R}_o - \mathbf{R}_m$ направлен вдоль оси *OX*, то модуль вектора $\langle\psi_m\nabla\psi_o\rangle$ равен

$$p_{om} = \left\langle\psi_m\frac{\partial}{\partial x}\psi_o\right\rangle.$$

Величина p_{om} сильно убывает с ростом расстояния $|\mathbf{R}_o - \mathbf{R}_m|$. При вычислении коэффициента поглощения фотонов вероятность перехода (6) суммируется по всем конечным состояниям, т.е. по всем молекулам с координатами $\mathbf{R}_m$, на которые может перейти избыточный электрон с молекулы $\mathbf{R}_o$. Около молекулы с координатой $\mathbf{R}_o$ построим несколько сферических областей *Bn* (см. рис. 3), в каждой из которых находится N_{Bn} молекул. Сначала проведем суммирование по молекулам одного слоя *Bn*. Среднее значение p_{om} для молекул m слоя *Bn* обозначим через p_{Bn}. При суммировании по молекулам слоя *Bn* учтем, что их энергии определены плотностью $\rho_{f,t}(E_f)$, и перейдем от суммирования по молекулам к интегрированию по энергиям E_f. Затем просуммируем по слоям *Bn*. При суммировании по всем начальным состояниям, где находится избыточный электрон, учтем, что их энергии определены плотностью $\rho_{i,t}(E_i)$, и перейдем от суммирования по молекулам к интегрированию по энергиям E_i. В итоге получим коэффициент поглощения воды с избыточными электронами:

$$\alpha = N_e A\sum_{Bn} N_{Bn}S_{oBn}^2 p_{Bn}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dE\rho_{f,t}^{Bn}(E)\rho_{i,t}(E-\hbar\omega). \qquad (7)$$

Здесь $A = 4\pi^2e^2\hbar^2/(3m^2\omega cn)$, m – масса электрона, c – скорость света, n – показатель преломления воды; S_{oBn} – среднее значение интеграла перекрывания S_{om} для молекул m из слоя *Bn*; N_e – плотность избыточных электронов; α имеет размерность $см^{-1}$.

Около избыточного электрона, находящегося на молекуле с энергией E_i, существует некоторая конфигурация постоянных диполей. Она определяет и величину E_i, и плотность распределения молекул по энергиям $\rho_{f,t}^{Bn}(E_f)$ в каждом слое *Bn*. Следовательно, $\rho_{f,t}^{Bn}(E_f)$ зависит еще и от E_i. В настоящей работе мы пренебрежем этой зависимостью, хотя она важна для интерпретации деталей спектров поглощения при $t < 2$ пс. При $t > 2$ пс энергии E_i сольватированных электронов одинаковы, поэтому индекс (E_i) у $\rho_{f,t>2}(E)$ можно опустить.

При $t = 0$ для всех слоев *Bn* полагаем $\rho_{f,t=0}^{Bn}(E) = \rho_{i,t=0}(E) = \rho(E)$ из формулы (1). Тогда из (7) получаем

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\exp[-(\hbar\omega)^2/(4\sigma^2)]}{2\sigma\pi^{1/2}}N_eA\sum_{Bn}N_{Bn}S_{oBn}^2p_{Bn}^2 = \qquad (8)$$
$$= F\omega^{-1}\exp[-(\hbar\omega)^2/(4\sigma^2)]. \quad (t=0).$$

Зависимость α от $\hbar\omega$ содержит только параметр $\sigma = 0.6$ эВ, полученный из анализа экспериментов по фотоизвлечению электронов из воды [2]. Формула (8) хорошо объясняет зависимость экспериментального спектра поглощения от $\hbar\omega$ при $t = 0$ (см. рис. 2). Отличия теоретического спектра от экспериментального в области 1.8 эВ обусловлены тем, что не учтена зависимость $\rho_{f,t=0}^{Bn}(E_f)$ от E_i.

СПЕКТР СПОНТАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ИЗБЫТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ВОДЕ

Интенсивность спонтанного излучения 1 $см^3$ воды с избыточными электронами считается во

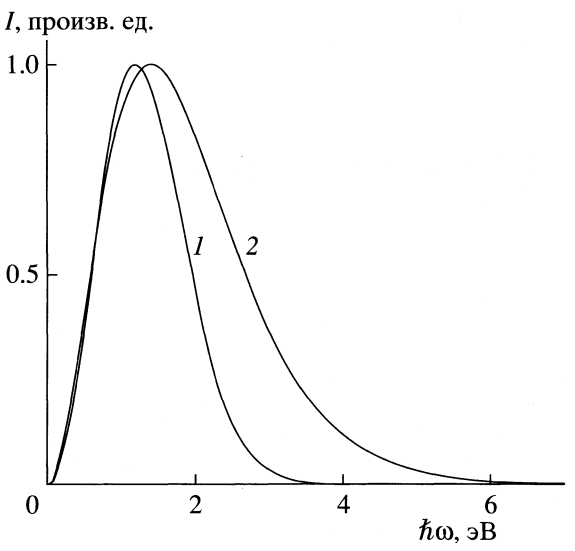


Рис. 4. Интенсивность спонтанного излучения избыточных электронов в первый момент после их появления в воде (*1*) (формула (10)) и дневного (солнечного) излучения (2) (формула (11)) при $T = 5784$ K.

многом аналогично коэффициенту поглощения и определяется выражением

$$\frac{dI(\omega)}{d\omega} = N_e B \sum_{Bn} N_{Bn} S_{oBn}^2 p_{Bn}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dE \rho_{f,t}^{Bn}(E) \rho_{i,t}(E + \hbar\omega), \quad (9)$$

где $B = 4\omega^2 e^2 \hbar^3 n/(3m^2c^3)$. Как и в случае поглощения фотонов, при $t = 0$ имеем $\rho_{f,t=0}^{Bn}(E) = \rho_{i,t=0}(E) = \rho(E)$ (формула (1)). В результате получаем, что в первый момент времени спектр спонтанного излучения избыточных электронов в воде определяется выражением

$$\frac{dI(\omega)}{d\omega} = \frac{\exp[-(\hbar\omega)^2/(4\sigma^2)]}{2\sigma\pi^{1/2}} N_e B \sum_{Bn} N_{Bn} S_{oBn}^2 p_{Bn}^2 = G\omega^2 \exp[-(\hbar\omega)^2/(4\sigma^2)]. \quad (t = 0) \quad (10)$$

Сравним (10) со спектральным распределением энергии черного излучения, которое определяется формулой Планка [14]

$$\frac{dE(\omega)}{d\omega} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp[\hbar\omega/k_B T] - 1}, \quad (11)$$

где V – объем, заполненный черным излучением. Распределение (11) имеет максимум при $\hbar\omega = \hbar\omega_m = 2.822 k_B T$. Для сравнения излучения (10) с дневным светом возьмем $T = 5784$ K (температура поверхности Солнца) и получим $\hbar\omega_m = 1.4$ эВ. Спектральная интенсивность (10) излучения избыточных электронов имеет максимум при $\hbar\omega_0 = 2\sigma = 1.2$ эВ. На рис. 4 сопоставлены спектральные распределения (10) и (11). В литературе нет четких сведений о спектральном составе излучения воды после появления в ней избыточных электронов.

Авторы благодарят А.В. Судакова за проведение расчетов электронной структуры молекулы воды и предоставление результатов.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-33176).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 338.
2. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 940.
3. *Migus A., Gauduel Y., Martin J.L., Antonetti A.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1559.
4. *Пикаев А.К.* Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969.
5. *Харт Э., Анбар М.* Гидратированный электрон. М.: Атомиздат, 1973.
6. *Nikogosyan D.N., Oraevsky A.A., Rupasov V.I.* // Chem. Phys. 1983. V. 77. P. 131.
7. *Earnshow S.* // Trans. Cambridge Phil. Soc. 1842. V. 7. P. 97.
8. *Scott W.T.* // Amer. J. Phys. 1959. V. 27. P. 418.
9. *Бяков В.М., Клячко Б.С., Овчинников А.А.* Конфигурационная модель гидратированного электрона. Препринт ИТЭФ, 1973. № 27.
10. *Peterson K.A., Woon D.E., Dunning T.H. Jr.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 7410.
11. *Coe J.V., Lee G.H., Eaton J.G. et al.* // Ibid. 1990. V. 92. P. 3980.
12. *Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1989.
13. *Ансельм А.И.* Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978. Гл. 7.
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1995.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1464–1467

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541:183.2

СОРБЦИЯ БЕЛКОВЫХ СИСТЕМ ЛИЗОЦИМ–ЦИТОХРОМ *c* И РИБОНУКЛЕАЗА–ЦИТОХРОМ *c* НА КАРБОКСИЛЬНОМ КАТИОНИТЕ КМДМ-6-5

© 2000 г. А. Т. Меленевский, Е. Б. Чижова, К. П. Папукова

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 10.05.99 г.

Исследованы процессы ионообменной сорбции смесей белков лизоцим–цитохром *c* и рибонуклеаза–цитохром *c* при значении pH 5.5, обеспечивающем максимальное связывание каждого белка с сорбентом в случае однокомпонентной сорбции. Показано, что сорбционный процесс определяется, в основном, синергическими эффектами для обеих пар белков.

При исследовании закономерностей взаимодействия сложных биологически активных веществ (БАВ) с полимерными сорбентами необходимо учитывать многокомпонентность системы. Именно многокомпонентность в большинстве случаев определяет механизм сорбционного процесса. Более 20 лет назад Гельферих и Клейн сформулировали математическую задачу о взаимовлиянии компонентов при сорбции и предложили два сорбционных механизма – конкурентный и синергический [1]. При реализации конкурентного механизма сорбции добавление второго компонента к равновесной системе сорбент – первый компонент вызывает частичную десорбцию первого компонента, и сорбция второго компонента происходит по освободившимся в результате этого связям. При тенденции молекул сорбирующихся компонентов к образованию комплексов или агрегатов в стационарной фазе добавление второго компонента может привести к дополнительной сорбции первого компонента. Такой механизм взаимодействия был назван синергической сорбцией.

Как было показано в более поздних работах, взаимодействие в системах, включающих неорганические ионы или ионы сравнительно простых органических молекул небольшой молекулярной массы, подчиняется законам конкурентной сорбции [2–5]. При многокомпонентной сорбции белков наблюдалась как конкурентная [6–9], так и синергическая сорбция [10–12]. Ранее нами была исследована сорбция модельной смеси щелочных белков лизоцима и цитохрома *c* на катионите КМДМ-6-5 в условиях, далеких от максимального связывания [13]. Было показано, что сорбционный процесс соответствует в этом случае конкурентному механизму сорбции. В данной работе приведены результаты изучения сорбции модельных смесей щелочных белков лизоцим–цитохром *c* и рибонуклеаза–цитохром *c* на катионите КМДМ-6-5 в условиях максимального связывания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали лизоцим, выделяемый из белков куриных яиц (производства ФАО "Феррейн", степень чистоты 97%). Лизоцим – щелочной белок с молекулярной массой 14600, изоточкой 10.7–11.2, сохраняющий ферментативную активность в нейтральной области pH [14]. Также были использованы цитохром *c* и рибонуклеаза производства С.-Петербургского завода медицинских препаратов. Цитохром *c* – щелочной белок с молекулярной массой 12300 и изоточкой 10.05, рибонуклеаза – щелочной белок с молекулярной массой 13680 и изоточкой 9.4 [15–17].

Карбоксильный сетчатый полиэлектролит (катионит) КМДМ-6-5 синтезирован авторами в ИВС РАН [13]. КМДМ-6-5 – сополимер метакриловой кислоты и N,N'-гексаметилендиметакриламида, его полная обменная емкость по иону Na составляет 9.5 мг-экв/г сухого сорбента, удельный объем 10.5 мл/г сухого сорбента, 1 г влажного сорбента занимает объем 1.02 мл, кажущаяся константа ионизации $pK = 6.7$. Влажность набухшего сорбента 90%. Диаметр зерен набухшего сорбента находился в интервале 315–500 мкм.

Концентрации цитохрома *c* определяли спектрофотометрически (длина волны 550 нм) по поглощению света восстановленной формой цитохрома *c*, которую получали путем добавления небольшого количества кристаллического дитионита Na в кювету непосредственно перед измерением. Молярный коэффициент экстинкции принимали равным 28.0 [17]. Концентрации лизоцима определяли спектрофотометрически (длина волны 274 нм). Молярный коэффициент экстинкции для лизоцима принимали равным 38.9 [18]. Концентрации рибонуклеазы определяли спект-

рофотометрически (длина волны 278 нм) с использованием предварительно построенной градуировочной зависимости. Концентрации белков в смесях лизоцим–цитохром *c* и рибонуклеаза–цитохром *c* определяли с помощью ранее разработанной авторами методики [13]; относительная погрешность измерений по такой методике составляет 10–15%. При изучении равновесных характеристик сорбции использовали статический вариант сорбции (сорбция из ограниченного объема раствора) [19]. Сорбцию вели из растворов белков и их смесей как при совместной, так и при последовательной сорбции, при 20°C в 0.05 М натрий-ацетатном буферном растворе при pH 5.5, что соответствует условиям максимального связывания [11, 14–17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены изотермы сорбции белков, полученные для каждого из них статическим методом. Легко видеть, что максимальные сорбционные емкости катионита КМДМ-6-5 по исследованным белкам различаются на порядок: по цитохрому *c* – (4–5) × 10^{-3} моль/л, по рибонуклеазе – (13–15) × 10^{-3} моль/л, по лизоциму – (35–40) × × 10^{-3} моль/л. Понижение сорбции лизоцима с ростом его равновесной концентрации в растворе (при $c > 10 \times 10^{-5}$) может быть объяснено димеризацией белка в растворе [14, 17, 18].

На рис. 2, 3 приведены изотермы совместной сорбции белков из смесей при различных соотношениях мольных концентраций. Из рис. 2 легко видеть, что при соотношении мольных концентраций рибонуклеазы и цитохрома *c*, равном 1 : 1, сорбция рибонуклеазы практически полностью подавлена (0.02 × 10^{-3} моль/л вместо (6–8) × × 10^{-3} моль/л), в основном идет сорбция цитохрома *c*, причем кривая, соответствующая суммарному количеству сорбированного белка, практически полностью совпадает с изотермой сорбции цитохрома *c* в случае его индивидуальной сорбции (см. рис. 1), т.е. цитохром *c* сорбируется избирательно по сравнению с рибонуклеазой, и в этом случае увеличение поглощения белков при их совместной сорбции не имеет места. При соотношении мольных концентраций рибонуклеазы и цитохрома *c*, равном 5 : 1, (рис. 2) картина сорбции меняется. В этом случае рибонуклеаза сорбируется при малых ($< 3 \times 10^{-5}$ моль/л) равновесных концентрациях и подавляется при больших равновесных суммарных концентрациях белков в растворе. Изотерма сорбции рибонуклеазы имеет вид кривой с максимумом, а изотерма сорбции цитохрома *c*, несмотря на избыток молекул рибонуклеазы в растворе, имеет вид, подобный изотерме сорбции цитохрома *c* в случае индивидуальной сорбции, т.е. цитохром *c* сорбируется с большей избирательностью при всех равновесных

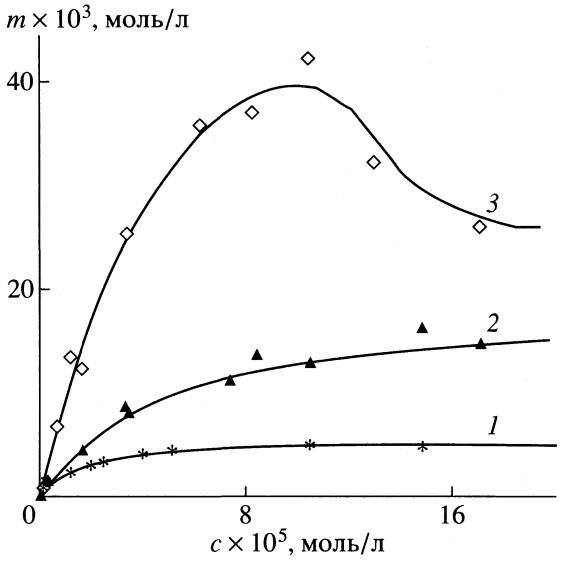


Рис. 1. Изотермы сорбции индивидуальных белков: *1* – цитохром *c*, *2* – рибонуклеаза, *3* – лизоцим, *m* – концентрация белка в сорбенте, *c* – равновесная концентрация белка в растворе.

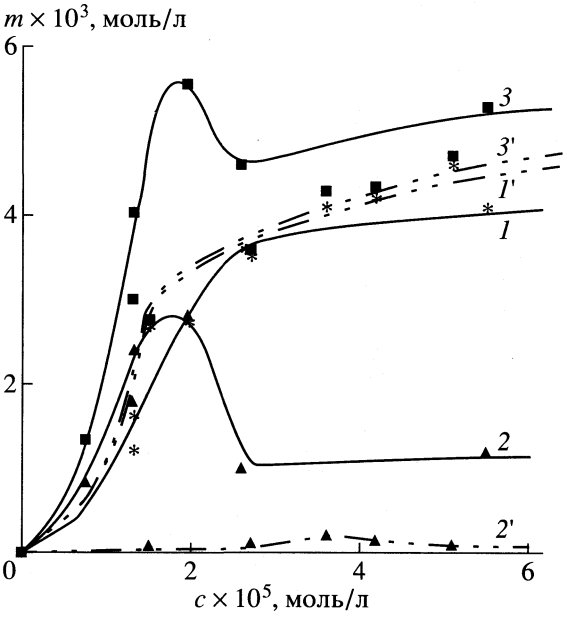


Рис. 2. Изотермы сорбции смеси белков цитохром *c* – рибонуклеаза при соотношении их исходных мольных концентраций. 1 : 5 (*1–3*) и 1 : 1 (*1'–3'*) *1*, *1'* – цитохром *c*, *2*, *2'* – рибонуклеаза, *3* – суммарная концентрация белков в сорбенте; *m* – концентрация белка (белков) в сорбенте, *c* – равновесная концентрация смеси белков в растворе.

концентрациях в растворе. Суммарное количество сорбированных белков выше, чем в случае индивидуальной сорбции цитохрома *c* и ниже, чем при индивидуальной сорбции рибонуклеазы.

На рис. 3 приведены данные по совместной сорбции лизоцима и цитохрома *c* при соотно-

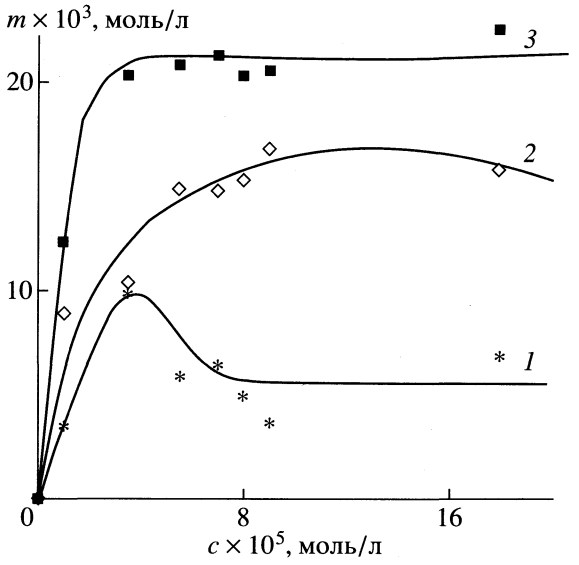


Рис. 3. Изотермы сорбции смеси белков цитохром *c* – лизоцим при соотношении их исходных мольных концентраций 1 : 1; *1* – цитохром *c*, *2* – лизоцим, *3* – суммарная концентрация белков в сорбенте; *m* – концентрация белка (белков) в сорбенте, *c* – равновесная концентрация смеси белков в растворе.

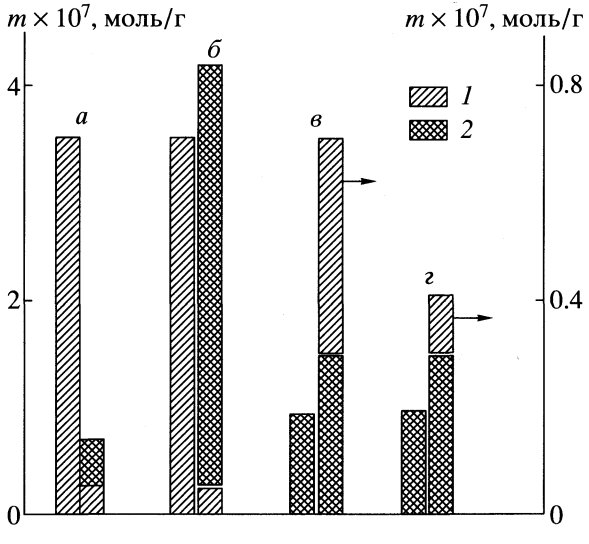


Рис. 4. Последовательная сорбция белков: *а*, *б* – лизоцим (*1*), цитохром *c* (*2*); *в*, *г* – цитохром *c*, лизоцим; *m* – концентрация белка (белков) в сорбенте.

шении мольных концентраций 1 : 1. В этом случае сорбция цитохрома *c* при малых суммарных равновесных концентрациях белков в смеси (<4 × × 10^{-5} моль/л) выше, чем при его индивидуальной сорбции. При больших равновесных концентрациях сорбционная емкость по цитохрому *c* становится практически равной емкости сорбента при индивидуальной сорбции цитохрома *c* (рис. 1 и 3). Следует отметить, что изотерма сорбции лизоцима и суммарная сорбционная кривая при соотношении мольных концентраций 1 : 1 проходят ниже, чем кривая сорбции лизоцима при индивидуальной сорбции, т.е. как и при сорбции пары рибонуклеаза–цитохром *c*, сорбция лизоцима в большей степени подавлена.

На рис. 4, 5 представлены данные последовательной сорбции белков на сорбенте КМДМ-6-5. Приведенные гистограммы следует рассматривать попарно. На обоих рисунках первая гистограмма – результат сорбции первого белка, вторая гистограмма – результат сорбции второго белка на тот же образец сорбента, на котором уже проведена сорбция первого белка. На рис. 4*а*, *б* приведены данные экспериментов по сорбции цитохрома *c* на сорбент, на котором проведена сорбция максимально возможного количества лизоцима. Исходные концентрации цитохрома *c* – 1.75×10^{-5} (*а*) и 7.0×10^{-5} моль/л (*б*). В обоих случаях видно, что цитохром *c* вытесняет лизоцим и занимает его место.

Таким образом, в этом случае реализуется конкурентный механизм сорбции. При других исходных концентрациях обоих белков система ведет себя аналогичным образом. На рис. 4*в*, *г* приведены гистограммы сорбции лизоцима на сорбент, на котором проведена сорбция цитохрома *c* (10% от максимально возможного количества). Исходная концентрация лизоцима 2.0×10^{-5} (*в*) и 0.4×10^{-5} моль/л (*г*). В обоих случаях имеет место дополнительная сорбция, как цитохрома *c*, так и лизоцима, т.е. по определению [1] наблюдается синергический эффект, хотя суммарное поглощение белков не превышает максимально возможного при индивидуальной сорбции. Аналогично поведение системы и при других исходных концентрациях белков.

На рис. 5*а*, *б* приведены данные экспериментов по сорбции цитохрома *c* на сорбент, на котором проведена сорбция рибонуклеазы (20% от максимально возможного количества). Исходные концентрации цитохрома *c* – 1.5×10^{-5} (*а*) и $7.5 \times$ $\times 10^{-5}$ моль/л (*б*). В обоих случаях имеет место как сорбция цитохрома *c*, так и дополнительная сорбция рибонуклеазы. Таким образом, в этом случае реализуется синергический механизм сорбции. Механизм сорбции не меняется и при других исходных концентрациях белков. На рис. 5*в*, *г* приведены гистограммы сорбции рибонуклеазы на сорбент, на котором проведена сорбция цитохрома *c* (40% от максимально возможного количества). Исходные концентрации рибонуклеазы – 2.5×10^{-4} (*в*) и 4.5×10^{-4} моль/л (*г*). В обоих случаях имеет место дополнительная сорбция как рибонуклеазы, так и цитохрома *c*, т.е. также наблюдается синергический эффект, который сохраняется при других исходных концентрациях белков (и полном насыщении сорбента). Следует отметить, что при приближении к условиям максимального связывания роль синергических эффек-

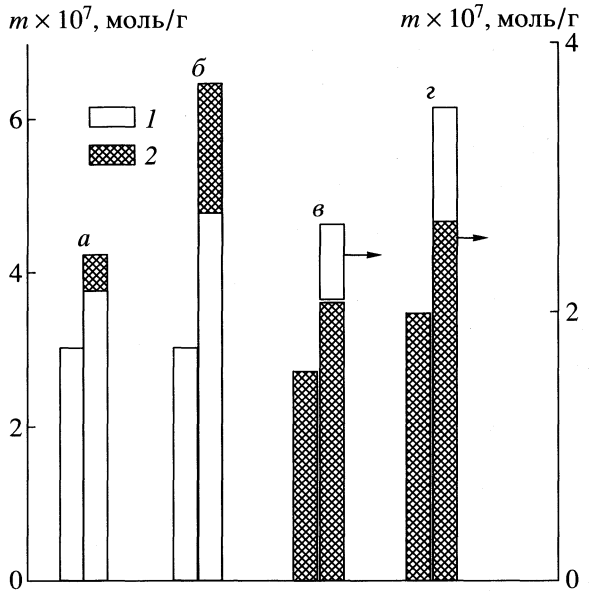


Рис. 5. Последовательная сорбция белков: *а*, *б* – рибонуклеаза (*1*), цитохром *с* (*2*); *в*, *г* – цитохром *с*, рибонуклеаза; *m* – концентрация белка (белков) в сорбенте.

тов возрастает, и конкурентный механизм сорбции заменяется синергическим.

Таким образом, проведенные исследования показали:

1) если первым сорбирующимся белком системы является цитохром *с*, то сорбция как рибонуклеазы, так и лизоцима проходит в соответствии с синергической моделью сорбции;

2) если цитохрома *с* является вторым сорбирующемся белком, то имеет место как конкурентный механизм сорбции (первый сорбированный белок – лизоцим), так и механизм, определяемый синергическими эффектами (первый сорбированный белок – рибонуклеаза).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32435).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Helfferich F., Klein G.* Multicomponents chromatography. N.Y.: Marcel Dekker, 1970.
2. *Golsan-Shirazi S., Guiochon G.* // Proc. of 9-th intern. Symp. on preparative and industrial chromatography. Nancy (France): Soc. Francaise de Chim., 1992. P. 1–48.
3. *Gu T., Gow-Jen Tsai, Tsao G.* // AICHE J. 1991. V. 37. № 9. P. 1330.
4. *Jacolcon S., Golsan-Shirazi S., Guiochon G.* // Ibid. 1991. V. 37. № 9. P. 836.
5. *Katti A.M., Guiochon G.* // J. Chromatogr. 1990. V. 21. P. 499.
6. *Arnebrant T., Nylander T.* // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 111. № 2. P. 529.
7. *Wojciechowski P., Hove P., Brash J.L.* // Ibid. 1986. V. 111. № 2. P. 455.
8. *Pitt W.G., Park K., Cooper S.L.* // Ibid. 1986. V. 111. № 2. P. 343.
9. *Arai T., Norde W.* // Colloids and Surfaces. 1990. V. 51. № 1. P. 17.
10. *Демин А.А., Дынкина И.М.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 718.
11. *Демин А.А., Могилевская А.Д., Самсонов Г.В.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 9. С. 1453.
12. *Демин А.А., Могилевская А.Д., Самсонов Г.В.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2059.
13. *Меленевский А.Т., Чижова Е.В., Папукова К.П.* // Там же. 1999. Т. 73. № 11. С. 2068.
14. *Бухарин О.В., Васильев И.В.* Лизоцим и его роль в биологии и медицине. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1974. 186 с.
15. *Чайт А., Хендлер Э.* Основы биохимии. М.: Мир, 1981. 321 с.
16. *Margoliash E., Schejter A.* // Adv. in Protein Chem. 1966. V. 58. P. 593.
17. Handbook of Biochemistry. N. Y.: The Chemical Rubber Co., 1968. P. 151–161.
18. Фармакопейная статья ФС-42-2585-88. М.: ФАО "Феррейн", 1993. 8 с.
19. *Меленевский А.Т., Гринькова Е.В., Чижова Е.Б.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 5. С. 766.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1468–1473

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ЗАВИСИМОСТЬ УДЕРЖИВАНИЯ ПУРИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ ОТ СОСТАВА БИНАРНОГО ЭЛЮЕНТА

© 2000 г. Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

Российская академия наук, Институт физической химии

Поступила в редакцию 27.05.99 г.

Предложено уравнение зависимости параметров удерживания молекул анализируемого вещества на поверхности адсорбента в хроматографической колонке от состава бинарного элюента. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии изучена адсорбция пуриновых оснований (аденина, гуанина, ксантина и пурина) из разбавленных тройных растворов кремнеземами сепарон С18 и сепарон CN (растворителем служили смеси ацетонитрила и воды). Из величин удерживаемых объемов определены коэффициенты емкости, константы Генри и коэффициенты распределения. Вычислены константы уравнения концентрационной зависимости коэффициентов распределения пуриновых оснований между жидкой и твердой фазами при адсорбции на кремнеземах. Обсуждены зависимости констант от химической природы модифицированной поверхности кремнезема и химического строения молекул оснований.

Пуриновые основания образуются в продуктах гидролиза нуклеиновых кислот, нуклеотидов и их производных [1, 2]. Для определения их содержания в продуктах гидролиза указанных веществ широко используется хроматографический анализ (см., например, [3–9]). В ряде работ использованы хроматографические методы анализа пуриновых оснований на модифицированных кремнеземах с применением двухкомпонентных растворов в качестве подвижных жидких фаз [3, 6, 7]. В работах [8, 9] были найдены оптимальные условия для проведения эффективного разделения анализа смеси пуриновых оснований при элюировании в колонках с применением ион-парной хроматографии.

Еще в 80-е годы были предложены полуэмпирические выражения для описания зависимости удерживания органических веществ в хроматографических колонках от состава бинарного элюента (см., например, [10–14]). Предложенные зависимости позволили предсказать последовательность удерживания компонентов анализируемой смеси и оценить оптимальные условия их разделения. Однако последующие результаты изучения концентрационных зависимостей удерживания показали, что некоторые системы не могут быть описаны предлагаемыми уравнениями.

Поэтому нами предлагается иное решение для оценки параметров удерживания при различных соотношениях содержания компонентов и бинарном элюенте. Кроме того, как теоретический, так и практический интерес представляет выяснение на молекулярном уровне механизма разделения смесей пуриновых оснований, роли растворителя и природы взаимодействия молекул оснований с бинарным растворителем и адсорбционными центрами модифицированной поверхности хроматографического сорбента.

В данной работе на основе модели квазихимической реакции предложено уравнение концентрационной зависимости параметров удерживания молекул пуриновых оснований на поверхностях мезопористых кремнеземов – сепарона С18 и сепарона CN, проведен сравнительный анализ констант этой зависимости, обсужден на молекулярном уровне механизм взаимодействия оснований с модифицированным кремнеземом с учетом влияния состава бинарного растворителя.

ТЕОРИЯ

В квазиравновесном режиме жидкостной адсорбционной хроматографии удерживание разделяемых веществ определяется их энергией взаимодействия с сорбентом и элюентом и может быть описано уравнением изотермы адсорбции. Как уже было упомянуто выше, для описания концентрационной зависимости удерживания разделяемых веществ в хроматографической колонке при применении двухкомпонентной подвижной фазы предложены различные полуэмпирические подходы и уравнения различного вида (см., например, [10–16]).

В данной работе процесс взаимодействия молекул веществ, растворенных в двухкомпонентном растворителе, с поверхностью твердого тела предлагается моделировать обратимой квазихи-

мической реакцией, уравнение которой имеет следующий вид:

$$A + mB_s + nC_s = A_s + mB + nC, \quad (1)$$

где A и A_s – молекулы растворенного вещества, B, B_s, C и C_s – молекулы компонентов B и C смешанного растворителя (бинарного элюента), m и n – стехиометрические коэффициенты, индекс "s" означает, что вещество находится в "адсорбированном состоянии".

Уравнение (1) указывает, что при взаимодействии с хроматографическим сорбентом один моль (или одна молекула) растворенного вещества вытесняет с поверхности одновременно m долей (или молекул) компонента B и n молей компонента C. В общем случае m и n могут иметь и дробные значения, и зависеть от состава двухкомпонентного раствора (элюента) и химической природы поверхности твердого тела – хроматографического сорбента.

В модели предполагается, что площадь поверхности твердого тела не изменяется в этом процессе, т.е. равнодоступна для молекул всех компонентов жидкой фазы, и молекулы компонентов жидкой фазы не проникают в матрицу твердых частиц, т.е. в процессе адсорбции химический потенциал адсорбента не изменяется. Тогда выражение для константы равновесия в системе, содержащей растворенное вещество (адсорбтив), двухкомпонентный растворитель и твердое тело (адсорбент) принимает следующий вид:

$$K = [A_s][B]^m[C]^n/[A][B_s]^m[C_s]^n, \quad (2)$$

где [ ] – означают мольные концентрации соответствующих компонентов жидкой и адсорбционной фазы системы.

Следует отметить, что более строго в формуле (2) вместо концентрации следует записать активности компонентов системы. Поскольку концентрации растворенного вещества в объемном и поверхностном (адсорбционном) растворах малы, то отношение активностей равно отношению концентраций $[A_s]/[A]$, которое можно заменить коэффициентом распределения K_p. Тогда из (2) получим

$$\ln K_p = \ln K + \ln([B_s]^m[C_s]^n) - \ln([B]^m[C]^n). \quad (3)$$

Уравнение (3) демонстрирует зависимость коэффициента распределения растворенного вещества между двумя фазами от состава адсорбционного и объемного растворов и константы адсорбционного равновесия в системе, состоящей из трех фаз – адсорбент, адсорбционный раствор и объемный раствор.

В условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) концентрация адсорбтива-аналита (растворенного вещества) в хроматографической колонке обычно весьма мала. Тогда можно принять, что два последних члена в уравнении (3) представляют собой уравнение изотермы адсорбции компонента B из растворов в растворителе C на адсорбенте, поскольку концентрации растворенного вещества A в адсорбционном и объемном растворах низки и его влиянием на составы этих растворов можно пренебречь.

Основным параметром удерживания вещества (аналита) в хроматографической колонке принято считать коэффициент емкости K'

$$K' = (V_R - V_0)/V_0,$$

где V_R и V_0 – удерживаемый объем аналита и объем подвижной фазы (элюента) в хроматографической колонке соответственно. Коэффициент распределения K_p для случая адсорбционной хроматографии связан с K' следующим выражением [14, 15]:

$$K_p = (V_0K' + v_a)/v_a, \quad (4)$$

где v_a – адсорбционный объем.

Таким образом, для вычисления K_p помимо V_0 и K' необходимо знать объем v_a, который равен произведению A – площади поверхности адсорбента в колонке на τ – среднюю толщину адсорбционного слоя:

$$v_a = A\tau.$$

Из (3) и (4) получаем

$$\ln(K' + v_a/V_0) = \ln K + \ln([B_s]^m[C_s]^n) - m\ln[B] - n\ln[C] + \ln[v_a/V_0]. \quad (5)$$

Уравнение (5) существенным образом отличается от полуэмпирических уравнений вида

$$\ln K' = a + b\Phi, \quad \ln K' = a + b\ln\Phi, \quad (5')$$

$$1/K' = a + b\Phi,$$

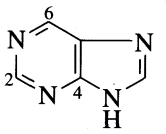
где Φ – объемная доля модификатора (органического полярного компонента в водном растворе или в неполярном растворителе). Эти уравнения традиционно используют многие исследователи (см., например, [3, 5, 9, 10–13] для описания концентрационной зависимости коэффициентов емкости. Уравнение (5) содержит практически одну неизвестную величину K', так как V_0, v_a, m, n, $[B_s]$ и $[C_s]$ определяются из хроматографических и адсорбционных опытов. Уравнения (3) и (5') были использованы для анализа концентрационных зависимостей K_p и K' пуриновых оснований от состава бинарного элюента на основе результатов хроматографических опытов. Уравнение (5'), известное как уравнение Сочевинского [12], было преобразовано в виде зависимости коэффициента распределения от состава бинарного элюента.

Таблица 1. Характеристики сорбентов (α – плотность углеродсодержащих групп на поверхности кремнезема [17], мкмоль/м^2)

Образец	*C*, %	*H*, %	*N*, %	α
Сепарон С18	20	3.5	–	3.3
Сепарон CN	9.8	1.7	2.7	2.7

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве пуриновых оснований были взяты аденин (2-аминопурин), гуанин (2-амино-6-гидроксипурин), ксантин (2,6-дигидропурин) и пурин.



Их молекулярные массы соответственно равны 135, 151, 152 и 120. Все пуриновые основания ("Сигма", США) перед опытами не подвергались никакой обработке.

В качестве бинарного элюента (подвижных фаз) служили смеси ацетонитрила и воды различного состава. Содержание ацетонитрила в водных смесях варьировали от 0.1 до 0.8 об. долей. Для приготовления смеси использовали бидистиллированную воду, дополнительно очищенную с помощью системы очистки "Милипор", и ацетонитрил для жидкостной хроматографии ("Сигма", США), чистоту которого контролировали с помощью спектрофотометра. Дегазацию подвижной фазы осуществляли снижением давления в емкости, содержащей двухкомпонентный растворитель [17].

Адсорбентами служили два коммерческих образца мезопористого модифицированного кремнезема – сепарона ("Лахема", Польша), поверхность которых была химически модифицирована соответствующими силанами, сепарон-С18 и сепарон-CN [17]. Использовали колонку 150 × 3.4 мм, зернение частиц 5 мкм, диаметр пор 10 нм, удельная поверхность 250 м^2/г, масса адсорбента в колонке 0.5 г. В табл. 1 приведены характеристики образцов адсорбентов.

Исследование адсорбционного взаимодействия молекул пуриновых оснований из растворов с поверхностью модифицированного кремнезема осуществляли с помощью жидкостного хроматографа. Подробное описание хроматографа и методики хроматографических экспериментов и измерения параметров удерживания – времен удерживания и удерживаемых объемов, приведено в [7, 17]. Объем подвижной фазы, определенный дифференциальным фронтальным методом [18], составляет 1.03 см^3. Расход элюента составлял 1 мл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 представлены значения коэффициентов емкости K' для удерживания пуриновых оснований на двух кремнеземах. Различия в значениях K' обусловлено проявлением различных факторов, влияющих на межмолекулярные взаимодействия в этих системах. При сорбции пуриновых оснований из водно-ацетонитрильной среды поверхностями модифицированных кремнеземов проявляются действия различных сил – электростатических, дисперсионных, диполь-дипольных, гидрофобных и других. По-видимому, существенный вклад в суммарную энергию адсорбционного взаимодействия аденина и пурина при низком содержании ацетонитрила вносит дисперсионное взаимодействие сольватированных молекул этих оснований с гидрофобной поверхностью алкилированного кремнезема – сепарона С18, покрытой октадецильными группами. Удерживание полярных молекул пуриновых оснований на этом крем-

Таблица 2. Значения K' пуриновых оснований при различных концентрациях ацетонитрила в водных растворах (Ф = 0.1–0.8 (293 K), V_0 = 1.03 мл)

Основание	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
				Сепарон С18				
Аденин	4.86	2.50	1.78	1.37	1.07	0.74	0.43	0.41
Пурин	2.94	1.69	1.38	1.08	0.85	0.63	0.41	0.35
Гуанин	1.18	0.90	0.70	0.52	0.45	0.39	0.34	0.36
Ксантин	0.80	0.68	0.51	0.47	0.43	0.39	0.36	0.35
				Сепарон CN				
Аденин	1.77	0.97	0.78	0.71	0.63	0.61	0.61	0.62
Пурин	1.38	0.82	0.72	0.66	0.63	0.60	0.60	0.63
Гуанин	0.99	0.64	0.59	0.55	0.51	0.47	0.43	0.44
Ксантин	0.79	0.55	0.51	0.48	0.44	0.41	0.39	0.37

Таблица 3. Константы a и b уравнения (6) для ВЭЖХ пуринов (293 K)

Основание	a	$-b$	a	$-b$	Основание	a	$-b$	a	$-b$
	сепарон C18		сепарон CN			сепарон C18		сепарон CN	
Пурин	2.08	0.78	1.58	0.44	Гуанин	1.68	0.64	1.42	0.37
Аденин	2.34	0.82	1.72	0.54	Ксантин	1.51	0.53	1.36	0.39

неземе сильнее, чем на сепароне CN, коэффициенты емкости K' в ~1.5–2.5 раза выше, чем для кремнезема, поверхность которого покрыта нитрильными группами. Нитрильные группы поверхности сепарона CN заметно снижают вклад гидрофобных взаимодействий пуриновых оснований с поверхностью кремнезема, при этом повышают вклад диполь-дипольных взаимодействий молекул смешанного растворителя с нитрильными группами поверхности модифицированного кремнезема – сепарона CN.

Заметный эффект оказывает химическое строение молекул пуриновых оснований на их удерживание. Введение в молекулу аденина гидроксильной группы или в молекулу пурина двух гидроксильных групп должно усилить дисперсионную составляющую гидрофобных взаимодействий, однако, оно существенно снижает сорбцию молекул гуанина и ксантина при малом содержании ацетонитрила в водных растворах. При этом коэффициенты емкости для ксантина на сепароне C18 и сепароне CN практически одинаковы при соответствующих концентрациях ацетонитрила в объемном растворе. По-видимому, введение гидроксильной группы в пиримидиновое кольцо молекулы пуринового основания усиливает их взаимодействие с диполями растворителя. Повышение содержания ацетонитрила в объемном растворе способствует повышению вклада диполь-дипольных взаимодействий пуриновых оснований с молекулами ацетонитрила, дипольный момент которого составляет $\mu = 3.9$ D [19], а для воды $\mu = 1.8$ D.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости $\lg K_p$ пуриновых оснований от состава подвижной фазы – смеси ацетонитрила и воды для удерживания на кремнеземе сепарон C18 и сепарон CN. Для вычисления констант концентрационной зависимости удерживания использовали уравнение (5') в виде

$$\lg K_p = a - b \lg[\mathrm{B}], \qquad (6)$$

где $a = \lg K + \lg K_{\mathrm{BC}} + m \lg V_{\mathrm{B}}$, $K_{\mathrm{BC}} = [\mathrm{B_s}]^m[\mathrm{C_s}]^n$ – константа состава адсорбционного раствора, V_{B} – мольный объем компонента B.

В табл. 3 приведены константы уравнения (6), выражающего зависимость логарифма коэффициента распределения от состава подвижной фазы (логарифма мольной концентрации ацетонитрила в водном растворе). Коэффициент распределения K_p был рассчитан по формуле (4) при использовании значений $V_0 = 1.03$ см^3 и $v_a = 0.051$ см^3. При вычислении адсорбционного

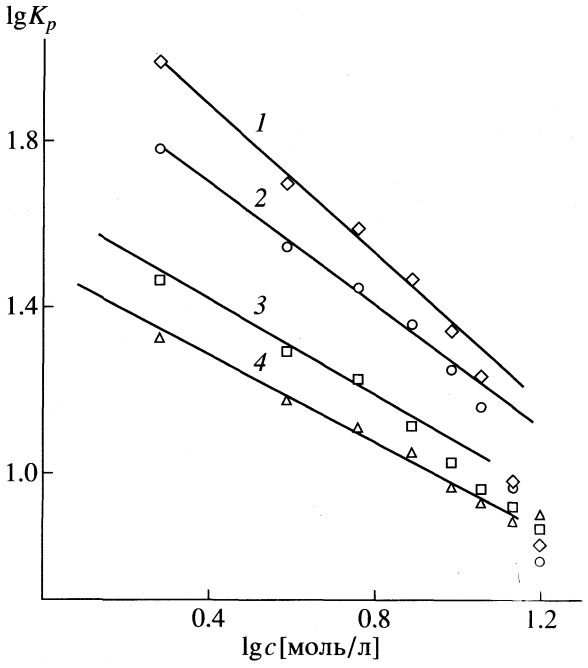


Рис. 1. Зависимости коэффициента распределения пуриновых оснований (*1* – аденин, *2* – пурин, *3* – гуанин, *4* – ксантин) от состава подвижной фазы; сорбент – сепарон C18; c – концентрация ацетонитрила.

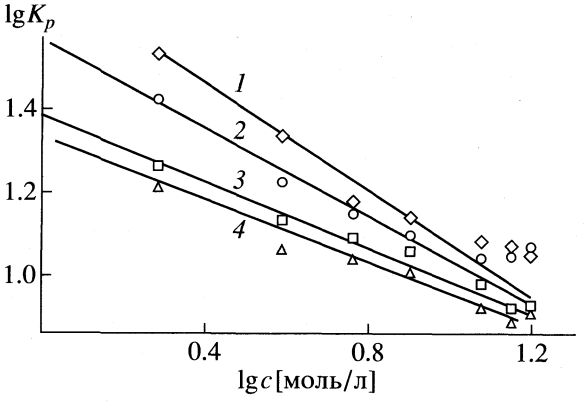


Рис. 2. Зависимости коэффициента распределения пуриновых оснований от состава подвижной фазы. Сорбент – сепарон CN. Обозначения см. рис. 1.

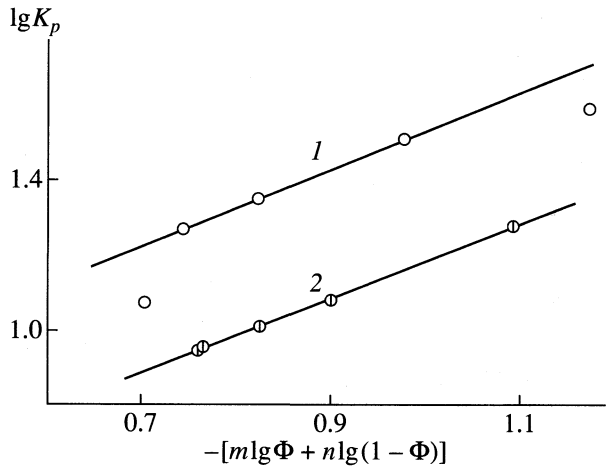


Рис. 3. Применимость уравнения (7) для описания удерживания пуриновых оснований на сепароне С18. Для аденина (*1*) использовали значения $m = 2.06$ и $n = 0.78$, для гуанина (*2*) – $m = 1.78$ и $n = 0.94$.

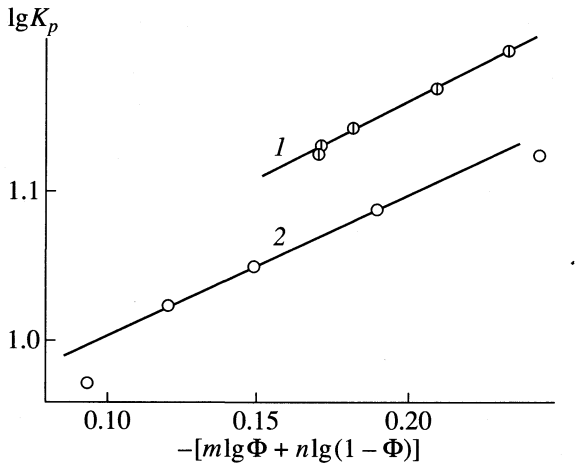


Рис. 4. Применимость уравнения (7) для описания удерживания пуриновых оснований на сепароне CN. Для аденина (*1*) использовали значения $m = 0.39$ и $n = 0.22$, для гуанина (*2*) – $m = 0.45$ и $n = 0.05$.

объема v_a принимали площадь поверхности сорбента $A = 125$ м^2 и $\tau = 0.41$ нм для усредненной толщины адсорбционного монослоя [15].

В табл. 4 представлены результаты применения уравнения (3) в виде $a = \lg K + \lg K_{BC}$ и показателей степени m и n, характеризующих коэффициенты вытеснения молекул ацетонитрила и воды из адсорбционного слоя молекулами соответствующего пуринового основания. Для вычислений уравнение (3) было преобразовано:

$$\lg K_p = \lg K + \lg K_{BC} - m\lg\Phi - n\lg(1-\Phi). \quad (7)$$

Предполагается, что $K_{BC} = [B_s]^m[C_s]^n$ не зависит от состава объемного раствора (справедливо в первом приближении для средней области концентрации ацетонитрила (0.3–0.8 об. долей) в объемном водном растворе [18, 20–22]). Для удобства расчетов мольные концентрации [B] и [C] заменены на объемные доли Ф и (1 – Ф) соответственно. Для вычисления коэффициентов a, m и n уравнения (7) обычно использовали зависимость логарифма коэффициента распределения пуриновых оснований от состава подвижной фазы для концентрации ацетонитрила в водном растворе, равных 0.4, 0.5 и 0.6 объемных долей. Решение системы трех уравнений позволило найти выражения для a, m и n. Дробные значения коэффициентов m и n могут свидетельствовать о том, что процесс взаимодействия пуриновых оснований всегда специфичен и существенно зависит от строения поверхности модифицированных кремнеземов и от химического строения молекул пуриновых оснований. По-видимому, учет коэффициентов активности в объемной и поверхностной фазах позволит внести ясность в механизм взаимодействия в этих системах. Учет сольватации молекул и особенности структуры поверхностного слоя модифицированного кремнезема и сольватной оболочки вокруг молекул пуринового основания еще более прояснит закономерности удерживания этих оснований в хроматографической колонке.

Таблица 4. Значения коэффициентов a, m и n уравнения (7)

Основание	a	m	n	a	m	n
	сепарон SiC18			сепарон SiCN		
Аденин	0.36	2.06	0.78	0.96	0.39	0.22
Пурин	0.93	1.10	0.	1.07	0.22	0.
Гуанин	0.20	1.78	0.94	0.90	0.45	0.05
Ксантин	0.83	0.56	0.	0.84	0.44	0.05

На рис. 3 и 4 демонстрируется выполнение уравнения (7) для описания зависимости коэффициентов распределения оснований от содержания ацетонитрила в водном растворе. Ожидать строго линейной зависимости $\lg K_p$ от переменной величины $\lg[\Phi^m(1-\Phi)^n]$ трудно, так как многие допущения (идеальность объемного и адсорбционного растворов и постоянство состава адсорбционного слоя) едва ли справедливы для изученных адсорбционных систем.

В табл. 5 сопоставлены значения констант Генри $K_\Gamma = K'V_0/A$ для пуриновых оснований при объемных долях ацетонитрила, равных 0.2 и 0.5. Видно, что при $\Phi = 0.2$ сепарон CN сорбирует основания слабее, чем сепарон С18; при $\Phi = 0.5$ сорбция гуанина и ксантина на сепароне CN выше, чем на сепароне С18.

Таким образом, зависимости коэффициентов распределения пуриновых оснований в хромато-

Таблица 5. Значения K_Γ (мкл/м^2) для адсорбции пуриновых оснований на сепароне С18 и сепароне CN

Основание	С18	CN	С18	CN
	Ф = 0.2		Ф = 0.5	
Аденин	20.6	8.0	8.8	5.2
Пурин	13.9	6.8	7.0	5.2
Гуанин	7.4	5.3	3.7	4.2
Ксантин	5.6	4.5	3.5	3.6

графической колонке между адсорбционной и объемной фазами от содержания ацетонитрила в водных растворах удовлетворительно описываются предложенными уравнениями вида: $\lg K_p = a - m\lg\Phi - n\lg(1 - \Phi)$ и $\lg K_p = a - b\lg\Phi$. Удерживание пуриновых оснований в хроматографической колонке обусловлено проявлением различных межмолекулярных взаимодействий. При малых содержаниях ацетонитрила в водных растворах, по-видимому, существенный вклад в адсорбцию вносят дисперсионные (гидрофобные) взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehninger A.L.* // Biochemistry. The Molecular Basis of Cell Structure and Function. N.Y.: Worth Publ., 1972. P. 637.
2. *Barker P.E., Ganetson G., Ajongwen N.J.* // Separation for Biotechnology / Ed. by D. Pyle 1. L.: Elsevier Publ., 1990. V. 2. P. 549.
3. *Ruba M.* // J. Chromatogr. 1981. V. 219. P. 245.
4. *Miller A.A., Benvenuto J.A.* // Ibid. 1982. V. 228. P. 165.
5. *Mills G.C.* // Ibid. 1982. V. 242. P. 103.
6. *Perrone P.A., Brown P.R.* // Ibid. 1984. V. 307. P. 53.
7. *Казакевич Ю.В., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 453.
8. *Ingernetson O.C., Bakker A.M., Segadal L., Tarstud M.* // J. Chromatogr. 1982. V. 242. P. 119.
9. *Assenzu S.P., Brown P.R.* // Ibid. 1984. V. 289. P. 355.
10. *Jandera P., Churacek J.* // Ibid. 1974. V. 91. P. 207.
11. *Horvath C., Melander W., Molnar I.* // Ibid. 1976. V. 125. P. 129.
12. *Soczewinski E.* // Ibid. 1977. V. 130. P. 23.
13. *Scott R.P.W., Simpson C.F.* // Faraday Symp. of Chem. Soc. 1980. V. 15. P. 69.
14. *Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 2373.
15. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Адсорбция и хроматография макромолекул / Под ред. Н.С. Полякова, Ю.А. Эльтекова. М.: Изд. ПАИМС, 1994. С. 18.
16. *Poole C.F., Poole S.K.* // Chromatography Today. Amsterdam: Elservier, 1996. Ch. 4.
17. *Eltekov Yu.A., Kazakevich Yu.V.* // Chromatographia. 1986. V. 22. P. 73.
18. *Казакевич Ю.В., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 2274.
19. *Steiner P.A., Gordy W.J.* // Mol. Spectrosc. 1966. V. 21. P. 291.
20. *Slaats E.H., Markows W., Fekete J., Poppe H.* // J. Chromatogr. 1981. V. 207. P. 229.
21. *Ha N.L., Ungvaral J., Kovats E.* // Anal. Chem. 1982. V. 54. P. 2410.
22. *Koch C.S., Koster F., Findenegg G.H.* // J. Chromatogr. 1987. V. 406. P. 257.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1474–1477

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.3:547.466

ИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ПРОЛИНА ЖИДКИМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ

© 2000 г. Е. Г. Сокол, З. И. Куваева, В. С. Солдатов

Национальная академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск

Поступила в редакцию 28.05.99 г.

Изучена экстракция пролина из водных и водно-солевых растворов жидким катионитом – раствором динонилнафталинсульфокислоты в октане. Показано, что зависимость коэффициента избирательности от эквивалентной доли пролина в фазе жидкого катионита может быть с удовлетворительной точностью описана ранее предложенной математической моделью в предположении, что не менее чем четыре ближайших соседних иона оказывают влияние на энергию взаимодействия катиона и аниона на наблюдаемом обменном центре.

Одним из наиболее перспективных путей выделения аминокислот из промышленных сред микробиологического синтеза является ионообменная экстракция с использованием жидких катионитов – растворов алкилнафталинсульфокислот (АНСК) в несмешивающихся с водой органических растворителях [1]. Доминирующий компонент АНСК – динонилнафталинсульфокислота $HD(H^+D^-)$. Изучение основных закономерностей экстракционного выделения аминокислот из водных и водно-солевых сред растворами HD имеет важное значение для разработки теоретических основ процессов их выделения из промышленных сред.

В работе [2] был изучен обмен H^+-ионов на катионы аминокислот алифатического ряда (A^+ = = Gly^+, Ala^+, Val^+, Leu^+). Обнаружен хорошо выраженный эффект влияния величины гидрофобного бокового радикала аминокислоты на избирательность обмена. В этой связи представляет несомненный интерес исследование экстракции пролина, молекула которого сильно отличается от молекул алифатических аминокислот строением углеводородного радикала. В настоящей работе изучена экстракция пролина из водных и водно-солевых растворов при различном содержании катионной формы пролина в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве жидкого экстрагента использовали 0.1 М раствор HD в октане. Препарат HD фирмы "Kings Organic Chemical Ltd. Connecticut", дополнительно очищенный по методикам [3], имел обменную емкость 1.90 ммоль/г, теоретическое значение – 2.0 ммоль/г. *L*-Пролин марки "х. ч.", предварительно очищали водно-спиртовой кристаллизацией. Чистота и однородность образца перекристаллизованного *L*-пролина подтверждена методом газожидкостной хроматографии.

Равновесия обмена ионов изучали в термостатируемой ячейке (20 ± 0.5°C), с магнитной мешалкой. Ячейка имела объем 60 мл, в нее вносили 30 мл водного раствора пролина и 20 мл экстрагента. Ячейку плотно закрывали крышкой с отверстиями для комбинированного электрода, добавления растворов и отбора проб. Величину pH водного раствора доводили до заданного значения добавлением 2 н. раствора HCl. Смесь перемешивали 2 ч, что значительно превышало время, необходимое для установления равновесия в системе. После полного разделения фаз отбирали на анализ 1.00 мл водного раствора и вводили в систему столько же исходного раствора.

Концентрацию аминокислоты в водной фазе определяли нингидринным методом [4]. Количество поглощенной экстрагентом аминокислоты находили по разности содержания аминокислоты в исходном и равновесном водных растворах. Для точек с достаточно высокой концентрацией аминокислоты в водной фазе равновесного раствора эксперимент проводили в отдельных ячейках, что позволяло проанализировать фазу жидкого экстрагента. Постоянство концентрации ионов водорода в водном растворе контролировали стеклянным электродом с точностью ±0.02 ед. pH. Электрод калибровали по растворам HCl в присутствии рабочей концентрации NaCl.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экстракцию пролина удобно выражать в виде отношения числа молей поглощенного пролина к числу молей $D^-(\bar{x}_{Pro})$. На рис. 1 представлена эта величина вместе с диаграммой распределения различных ионных форм пролина в растворе в зависимости от pH. Их относительные мольные до-

ли α_i были рассчитаны из констант диссоциации карбоксильной K_1 и аминогруппы пролина K_2 и условия массобаланса путем решения системы уравнений

$$c_{Pro} = c_{Pro^+}(1 + K_1/c_{H^+} + K_1K_2/c_{H^+}^2), \quad (1)$$

$$c_{Pro} = c_{Pro^+} + c_{Pro^-} + c_{Pro^\pm}, \quad (2)$$

$$\alpha_{Pro^+} = c_{Pro^+}/c_{Pro}, \ \alpha_{Pro^-} = c_{Pro^-}/c_{Pro}, \ \alpha_{Pro^\pm} = c_{Pro^\pm}/c_{Pro}, \quad (3)$$

$$\alpha_{Pro^+} + \alpha_{Pro^-} + \alpha_{Pro^\pm} = 1, \quad (4)$$

где c_i – концентрации компонентов i, K_1 и K_2 приняты равными 0.1023 и 2.51×10^{-11} соответственно [5].

Экстракция пролина максимальна при pH ≈ 2.0, когда содержания Pro^+ и $Pro^\pm$ в растворе примерно равны. Аналогичное явление наблюдалось для валина [2]. Форма кривой свидетельствует о том, что экстракция пролина не является результатом простого ионного обмена

$$ID + Pro^+ \longleftrightarrow ProD + I^+,$$

так как значительные величины экстракции наблюдаются при pH > 4. В области значений pH 4–8 пролин в водном растворе находится в виде цвиттер-иона, что хорошо видно на кривой распределения его ионных форм (рис. 1). Следовательно, экстракция пролина – сложный процесс, включающий не только ионный обмен, но и экстракцию цвиттер-ионной формы аминокислоты.

Мы исследовали экстракцию пролина в зависимости от его концентрации в водной фазе при фиксированных значениях pH раствора, равных 1.0 и 1.5 (рис. 2). Можно полагать, что при pH 1 процессы экстракции практически целиком обусловлены ионным обменом, так как в этих условиях 90% пролина присутствует в растворе в виде катиона, и экстракцией цвиттер-ионов можно пренебречь. В предположении, что $\bar{x}_{Pro} = \bar{x}_{Pro^+}$ (при pH 1) была построена диаграмма распределения катиона пролина между раствором и ионитом $\bar{x}_{Pro^+} = f(x_{Pro^+})$, где

$$x_{Pro^+} = c_{Pro^+}/(c_{Pro^+} + c_{H^+}). \quad (5)$$

Величину c_{Pro^+} рассчитывали из уравнений (1) и (2) (рис. 3). На рис. 3 представлены также точки, относящиеся к pH 1.5, в предположении, что $\bar{x}_{Pro} = \bar{x}_{Pro^+}$. Видно, что на начальном участке диаграммы распределения, пока x не достигает значения 0.1 (c_{Pro} < 0.02 моль/л) данные для pH 1.0 и 1.5 совпадают в пределах точности эксперимента. Следовательно, ионный обмен при указанных условиях является доминирующим процессом в обоих случаях. При более высоких концентрациях пролина в растворе экстракция пролина из растворов с pH 1.5 намного выше, чем при pH 1.0. Это свидетельствует о существенном вкладе необменной экстракции в первом случае. Доля $Pro^\pm$ в растворе в данных условиях составляет 0.25 (рис. 1). Примерно такая же величина мольного отношения $\bar{x}_{Pro}$ наблюдается для экстракции пролина при pH 6.0, когда весь пролин в растворе находится в виде цвиттер-иона. На такую же величину превосходит и экстракция пролина при pH 1.5 и c_{Pro} > 0.02 моль/л значения экстракции при pH 1.0. Уменьшение экстракции пролина в растворе с NaCl вызвано, вероятно, уменьшением ионообменной составляющей экстракции при увеличении концентрации конкурирующих ионов.

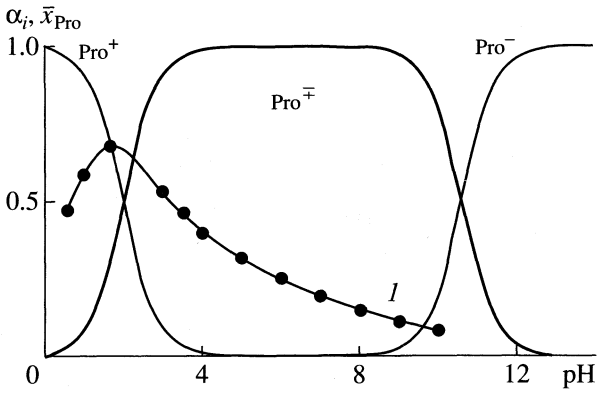


Рис. 1. Мольное отношение $\bar{x}_{Pro}$ в фазе жидкого экстрагента в зависимости от pH (*1*) и мольные доли ионных форм растворенного в воде пролина α_i. Исходная концентрация пролина в водной фазе 0.05 М.

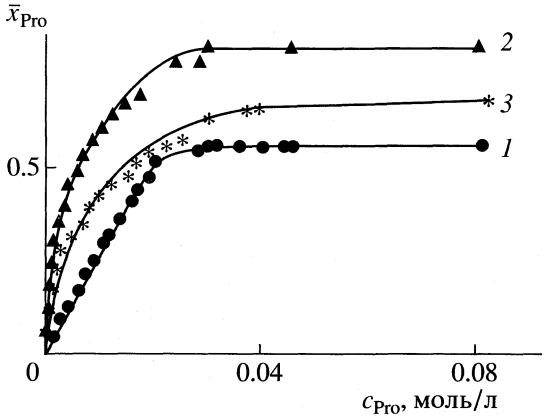


Рис. 2. Кривые экстракции пролина из водных и водно-солевых растворов при pH 1.0 (*1*), 1.5 (*2*, *3*), *3* – на фоне 0.1 М NaCl.

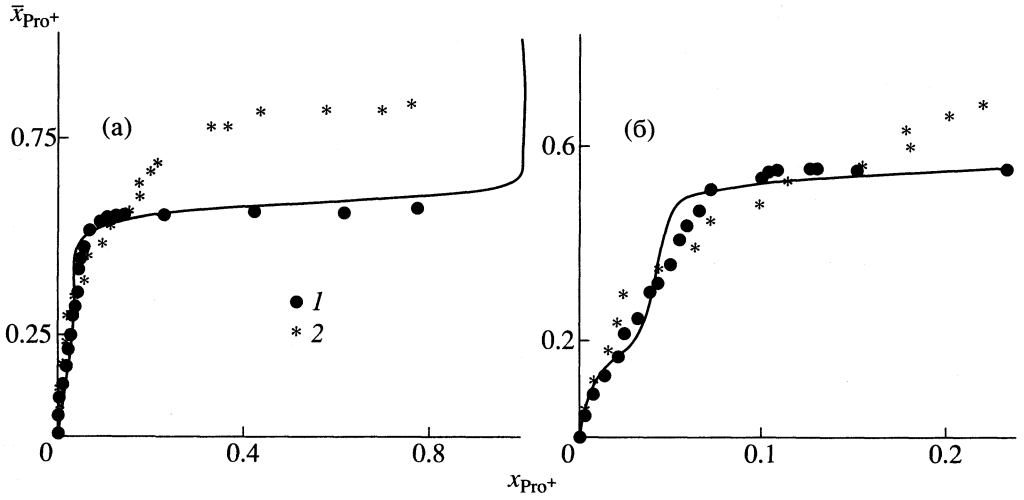


Рис. 3. Зависимости $\bar{x}_{Pro^+}$ от x_{Pro^+} при экстракции пролина; точки – экспериментальные данные при pH 1.0 (*1*) и 1.5 (*2*), линии – теоретически рассчитанные значения по уравнению (7) с константами, указанными в тексте (а), б – начальный участок зависимости $\bar{x}_{Pro^+} = f(x_{Pro^+})$.

Из рис. 3 видно, что после достижения степени насыщения ионом Pro^+ жидкого ионита $\bar{x}_{Pro^+} = 0.55$ экстракция пролина прекращается. Аналогичное явление наблюдалось для экстракции жидким ионитом аминокислот с алифатическим радикалом [2]. Было показано, что это связано с образованием устойчивого экстракционного комплекса $(A^+D^-)_n \cdot HD_m$, где $n/m = 3$–4. Ион водорода этого комплекса практически не может быть замещен катионом аминокислоты. В случае пролина указанное отношение приближается к двум.

Зависимость коэффициента равновесия

$$k = \bar{x}_{Pro^+} x_{H^+} / \bar{x}_{H^+} x_{Pro^+} \qquad (6)$$

от эквивалентной доли пролина в органической фазе может быть с удовлетворительной точностью описана уравнением не менее чем четвертой степени модели, предложенной в [6] (рис. 4), которое для данного случая имеет вид

$$\lg k = \lg k(4,0)(1-\bar{x}_{Pro^+})^4 + 4\lg k(3,1)(1-\bar{x}_{Pro^+})^3 \times \bar{x}_{Pro^+} + 6\lg k(2,2)(1-\bar{x}_{Pro^+})^2 \bar{x}^2_{Pro^+} + 4\lg k(1,3)(1-\bar{x}_{Pro^+})\bar{x}^3_{Pro^+} + \lg k(0,4)\bar{x}^4_{Pro^+}. \qquad (7)$$

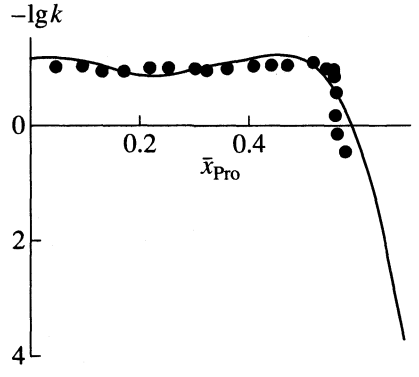


Рис. 4. Зависимость $\lg k = f(\bar{x}_{Pro^+})$ для экстракции пролина HD при pH 1.0: точки – эксперимент, линия – расчет.

В соответствии с моделью это означает, что четыре ближайшие обменных центра (в нашем случае анионы D^-) оказывают влияние на энергию взаимодействия катиона и аниона на наблюдаемом обменном центре. Постоянные $k(4-j, j)$ имеют смысл констант равновесия обмена иона H^+ на Pro^+ на обменном центре, имеющем четыре соседних D^- аниона, j из которых связаны с катионом Pro^+ и $(4-j)$ – с катионом H^+. В нашем случае они имеют следующие значения: $\lg k(4,0) = 1.079$, $\lg k(3,1) = 2.291$, $\lg k(2,2) = -7.030$, $\lg k(1,3) = 27.596$, $\lg k(0,4) = -59.512$.

Из их рассмотрения видно, что термодинамически весьма выгоден обмен H^+ на Pro^+ в ближайшем окружении и невыгоден, если число соседних ионных пар Pro^+D^- равно 2 или 4. Особенно малое значение последней константы вызывает резкое падение коэффициента равновесия при достижении $\bar{x}_{Pro^+} = 0.55$, и плато зависимости $\bar{x}_{Pro^+} = f(x_{Pro^+})$ и $\bar{x}_{Pro} = f(c_{Pro})$ (рис. 2 и 3) при значениях экстракции почти вдвое ниже обменной емкости жидкого ионита.

Таким образом, поглощение пролина жидким сульфокатионитом – раствором динонилнафталинсульфокислоты в октане – имеет максимум при pH 2, что соответствует примерно равному содержанию катионов Pro^+ и цвиттер-ионов $Pro^\pm$ в растворе. Экстракция пролина происходит за счет ионного обмена H^+–Pro^+ при pH 1, когда практически весь Pro в растворе находится в виде катиона Pro^+, а начиная с pH 1.5 значительный вклад в нее вносит экстракция цвиттер-ионов. В связи с образованием прочных протонсодержащих экстракционных комплексов Pro^+D^-–H^+D^- максимальное замещение ионов водорода жидкого ионита на катионы Pro^+ составляет ~55% от возможного значения. Зависимость коэффициента равновесия обмена H^+–Pro^+ от содержания аминокислоты в жидком сульфокатионите описывается уравнением предложенной ранее модели в предположении учета взаимодействий обменного центра не менее чем с четырьмя ближайшими соседями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Куваева З.И.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1997. № 2. С. 6.
2. *Солдатов В.С., Куваева З.И., Бычкова В.А., Водопьянова Л.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 146.
3. *Солдатов В.С.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1982. № 6. С. 39.
4. *Кононова К.А., Фаворская И.А.* // Вестн. ЛГУ. Сер. хим. физ. наук. 1962. Вып. 3. № 16. С. 135.
5. *Якубке Х.-Д., Ешкайт Х.* Аминокислоты. Пептиды. Белки. М.: Мир, 1985. С. 33.
6. *Soldatov V.S.* // React. Polym. 1993. V. 19. № 1. P. 105.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1478–1482

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.124–162:(543.51+548.55+620.178.2+621.384.82)

КИНЕТИКА ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ РАСКАЛЫВАНИИ И ИЗМЕЛЬЧЕНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ КАЛЬЦИТА

© 2000 г. Ф. Х. Уракаев*, В. В. Болдырев**

** Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт минералогии и петрографии, Новосибирск*

*** Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск*

Поступила в редакцию 05.04.99 г

Методом времяпролетной масс-спектрометрии определены кинетика и количество выделяющихся газов при раскалывании и измельчении синтетических и природных монокристаллов кальцита. Показано, что выделяющийся при раскалывании и измельчении кристаллов кальцита диоксид углерода является продуктом механодеструкции, а не окклюдированной кристаллом примесью. Слабая температурная зависимость скорости механодеструкции объяснена уменьшением импульса температуры в носке трещины с ростом температуры кристалла. Показано, что облучение монокристаллов приводит к увеличению количества выделяющегося CO_2. Предложена диффузионно-десорбционная модель, описывающая кинетические закономерности выделения летучих продуктов со свежесколотых поверхностей.

Раскалывание монокристаллов в высоком вакууме – один из немногих имеющихся способов получения ювенильно чистой поверхности, свободной от примесей, поступающих на поверхность из окружающей среды [1–4]. Известно [4–10], что при раскалывании монокристаллов наблюдается выделение газов. Несмотря на то, что количество газов мало, их вторичная адсорбция может быть одной из причин загрязнения свежесколотых поверхностей [5]. Источники появления газов при раскалывании могут быть разными. Газовыделение может быть связано с окклюдированными примесями [5, 10]. Другим источником выделения газов могут быть химические реакции в носке трещины [4, 6–10].

Протекание реакции

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

при раскалывании монокристаллов природного кальцита было установлено в [7]. Масс-спектрометрическим методом зарегистрировано и количество образующегося CO_2 (2×10^{13} молек/см^2 свежесколотой поверхности). Цель настоящей работы – изучение кинетики газовыделения при разрушении монокристаллов кальцита различного происхождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для раскалывания использовали природные и искусственные монокристаллы кальцита с размерами ~15 × 15 мм^2 по сечению скола, которые выкалывали из более крупных блоков. Охлаждение (нагрев) монокристаллов проводили жидким азотом (нагревателем) в держателе специальной конструкции с металлическими уплотнителями (In, Pb) для увеличения теплопередачи. Для контроля температуры в монокристалле высверливали углубление для ввода термопары. Линейные размеры исходных монокристаллов кальцита для опытов по их измельчению в шаровой вибрационной мельнице составляли 2–4 мм (~40 мм^3). При изучении влияния облучения монокристаллов часть образцов природного кальцита подвергали гамма-облучению дозой 100 Мрад.

Для регистрации состава и кинетики выделения летучих продуктов при раскалывании и измельчении кристаллов кальцита применяли времяпролетную масс-спектрометрическую методику [8–10]. Опыты проводили в вакууме ~10^{-8}–10^{-10} Торр, чувствительность системы регистрации составляла по парциальному давлению ~10^{-10}–10^{-11} Торр, а к потоку газообразного CO_2 – $(1.7 \pm 0.1) \times 10^{11}$ молек/с мм шкалы регистрирующего прибора. Постоянная времени регистрации изменения парциальных давлений выделяющихся газов при расколе кристаллов составляла $t = \tau' \sim 0.01$ с (светолучевой осциллограф).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительные эксперименты по раскалыванию и измельчению кристаллов кальцита показали наличие только следующего состава летучих продуктов: H_2O и CO_2. Выделение H_2O в начальный момент измельчения (см. рис. 1) имеет импульсный характер и число импульсов на кривой *1* изменения парциального давления воды $\Delta p(t)$, как правило, совпадает с числом исходных кристаллов, загружаемых в мельницу. Это связа-

но с освобождением окклюдированной при росте кристалла воды в процессе образования новой поверхности. При дальнейшем измельчении уровень парциального давления воды становится ниже фона, что может быть обусловлено увеличением степени адсорбции H_2O на активной и растущей свежеобразованной поверхности.

Напротив, выделение CO_2 – продукта механохимического разложения кальцита – происходит постепенно и плавно с выходом на плато (см. кривую *2* на рис. 1 в интервале времени измельчения 0–130 с). При достижении определенного момента времени ($t > 130$ с) парциальное давление Δp имеет тенденцию к росту (максимальное время измельчения составляло 5 мин). Последующий рост интенсивности выделения может быть обусловлен развитием механохимического разложения кальцита в результате как дальнейшего роста удельной поверхности измельчаемого образца, так и имеющего место процесса механической активации микрокристаллов. После прекращения работы мельницы (см. рис. 1) происходит спад парциального давления CO_2, гораздо более медленный, чем можно было ожидать исходя из скорости откачки прибора, что можно расценить как продолжающееся разложение активированных микрокристаллов кальцита и/или как десорбцию образовавшегося CO_2 с поверхности релаксирующих продуктов помола.

Наблюдаемое различие в кинетике выделения молекул H_2O и CO_2 (рис. 1) позволяет, на наш взгляд, разделять летучие продукты механохимического разложения кристалла кальцита (CO_2) от газообразных примесей, окклюдированных кристаллом в процессе его роста (H_2O). По-видимому, это должно иметь место для любых кристаллов.

Кинетические закономерности выделения CO_2 при раскалывании монокристаллов кальцита показаны на рис. 2. Обращает на себя внимание изменение поведения второго максимума на кинетических кривых $\Delta p(t)$ от значения исходной температуры T монокристаллов. Возможная природа появления второго максимума должна быть связана с кинетикой протекания диффузионно-десорбционных процессов на свежесколотых поверхностях. При низкой температуре кристалла скорость диффузионно-десорбционных процессов на свежесколотых поверхностях замедляется, что должно приводить к уширению пика и сдвигу второго максимума в область бóльших времен. Наоборот, увеличение температуры кристалла будет приводить к обратному эффекту – сужению пика и сдвигу второго максимума в область меньших времен. Это и иллюстрируется на рис. 2.

Графическое интегрирование кинетических кривых $\Delta p(t)$ (см. также [8]) позволяет при известной чувствительности масс-спектрометра определить и выход летучих продуктов (I) при раскалывании

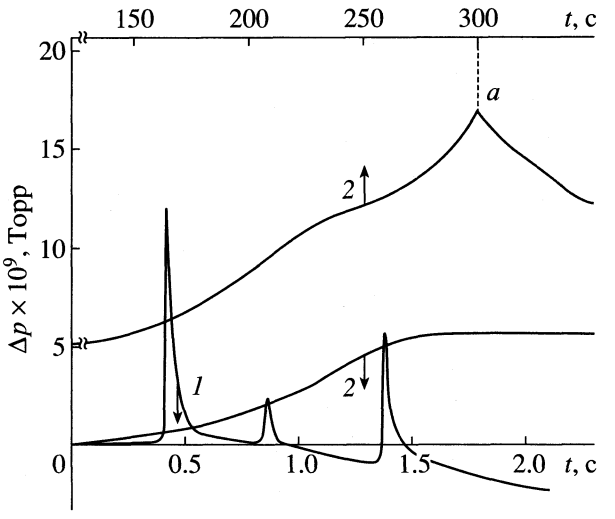


Рис. 1. Кинетические кривые изменения парциального давления $\Delta p(t)$ выделения летучих продуктов при измельчении синтетических кристаллов кальцита в вибрационной шаровой мельнице; *1* – H_2O (число максимумов на кривой совпадает с числом исходных кристаллов, помещенных в мельницу); *2* – CO_2 (а – момент прекращения процесса измельчения).

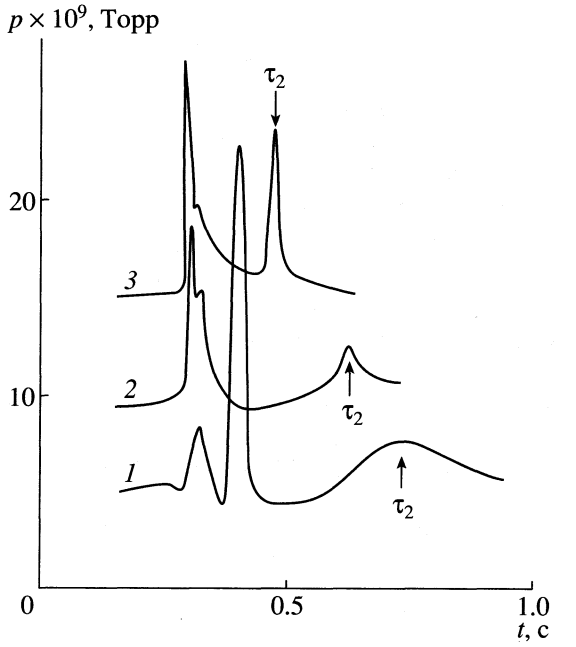


Рис. 2. Влияние температуры кристалла на кинетику выделения CO_2 при раскалывании монокристаллов синтетического кальцита; *1* – 77, *2* – 298, *3* – 415 K; коэффициент усиления сигнала в произвольных единицах равен 1, 0.8 и 0.5 соответственно.

монокристаллов кальцита. Определение I при раскалывании монокристаллов кальцита было проведено из результатов минимум шести опытов, проведенных при комнатной температуре ($T_г \approx 300$ K), и минимум из трех при $T \neq T_г$. Полу-

Удельный выход летучих продуктов I от исходной температуры кристаллов T, эквивалентная температура T_c и импульс температуры $\Delta T_c = T_c - T$ в носке трещины при раскалывании монокристаллов кальцита различного генезиса

Кальцит	T, K	$I \times 10^{-12}$, молек./см^2		T_c, K	ΔT_c, K
		H_2O	CO_2		
Синтетический	77	1.8 ± 0.2	2.0 ± 0.2	1171	1094
	298	12 ± 4.0	2.5 ± 0.7	1178	880
	415	3.9 ± 1.2	2.7 ± 0.3	1180	765
Природный	298	4.7 ± 2.1	4.1 ± 1.1	1193	895
	298*	6.8 ± 1.9	28 ± 3.0	1256	958

* Облучение дозой 100 Мрад.

ченные средние значения I с указанием доверительного интервала представлены в таблице.

Если принять, что механохимическое разложение кальцита при его разрушении происходит в результате кратковременного разогрева кристалла в носке хрупкой магистральной трещины, то известная в литературе слабая зависимость скорости механохимических реакций от температуры [11], которая наблюдается и в нашем случае (см. таблицу), находит следующее объяснение. Следуя [7], можно по уравнению для скорости механохимического разложения кальцита $D = I/\tau_c = D_0 \exp(-E/RT_c)$ вычислить значения эквивалентной температуры T_c в носке трещины: $T_c = -E \lg e / R \lg(I/\tau_c D_0)$, где E = 382 кДж/моль и $D_0 = 1.2 \times 10^{42}$ молек/см^2 с – энергия активации и предэкспонента скорости термического разложения кристаллов кальцита соответственно [7, 12], а $\tau_c = 1.8 \times 10^{-13}$ с – время пробегания трещиной одной элементарной ячейки в структуре кальцита [7]. Из таблицы видно, что относительно небольшие изменения T_c приводят к достаточно существенным изменениям в скорости механодеструкции кристаллов кальцита. С другой стороны, определенные по данным таблицы энергия активации $E_D \approx 200$ Дж/моль и предэкспонента $A_D \approx 6 \times 10^{24}$ молек/см^2 с механохимического разложения в носке трещины на порядки величин отличаются от аналогичных данных для термического разложения кальцита.

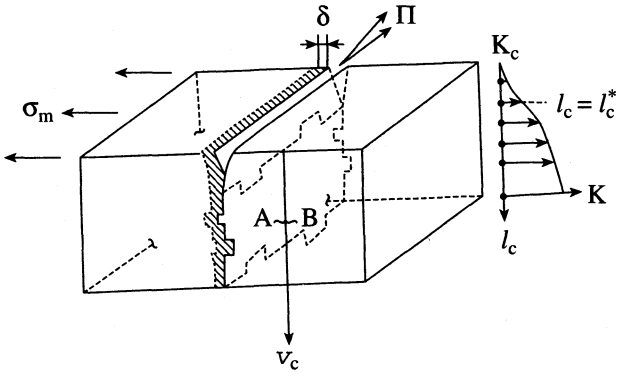


Рис. 3. Пояснительная схема для описания кинетики выделения летучих продуктов (П) механодеструкции при раскалывании монокристаллов.

Это противоречие снимается, если допустить зависимость скорости распространения хрупкой трещины $v_c \sim (E/\rho)^{0.5}[1 - (K_c/K)^2]$ и/или коэффициента интенсивности напряжений K в носке трещины (см. рис. 3) от температуры монокристалла. Для импульса температуры $\Delta T_c(x, t)$, возникающего в носке трещины, известно выражение [13]: $\Delta T_c \sim (v_c)^{0.5}\sigma_0 K$. Здесь $K_c \sim (l_c^*)^{1/2}\sigma_0$ – пороговое значение коэффициента интенсивности напряжений, соответствующее возникновению магистральной трещины, а E, ρ и σ_0 – модуль Юнга, плотность и предел текучести кристалла соответственно. Величина критической длины трещины $l_c^* \geq l_{Gr} \sim 10^{-4}$ см, предшествующая динамической фазе разрушения, для реальных кристаллов всегда больше длины трещины Гриффитса (l_{Gr}). Таким образом, в рамках гипотезы о термической природе механодеструкции кальцита, эквивалентный температурный импульс ΔT_c, которому в [7] не приписывалось какое-либо физическое содержание, становится характеристикой нагрева кристалла в носке трещины и изменяется в зависимости от исходной температуры кристалла согласно данным таблицы. Слабая температурная зависимость скорости механохимического разложения может быть объяснена тем, что с ростом температуры кристалла T увеличение скорости разложения нивелируется уменьшением значения импульса температуры ΔT_c в результате увеличения зоны пластического течения в носке трещины [13, 14]. В нашем случае это приводит к практически постоянному значению $T_c = T + \Delta T_c$, определяющему скорость механохимического разложения кальцита в вершине трещины (см. таблицу).

Для объяснения особенностей кинетических кривых выделения CO_2 (см. рис. 2) рассмотрим более подробно явления, протекающие при раскалывании монокристалла в носке бегущей трещины (см. рис. 3). Как для пластичных [13, 14], так и для очень хрупких твердых тел [15, 16], в носке трещины имеет место значительная пластическая деформация, приводящая к интенсивному выделению тепла и реализации $\Delta T_c(x, t)$. Теоретически [13–15] и экспериментально [10, 16–18] было показано, что для хрупких твердых тел максимальные значения ΔT_c развиваются в приповерхностной зоне с толщиной $x = \delta \sim (1–10) \times 10^{-7}$ см, а для пластичных тел и полимеров $x = \delta \sim (0.1–10) \times 10^{-3}$ см. Характерное время существования им-

пульса $\Delta T_c(0, t)$ на поверхности скола пластичных твердых тел не превышает $t = \tau^* \sim 10^{-4}$ с [13, 14, 17, 18], а для хрупких тел оно еще меньше [15, 16]. Формы импульса $\Delta T_c(x, t)$ очень чувствительны к значениям K и v_c. Они близки к прямоугольным при больших значениях K и v_c и размываются при их уменьшении [13–16]. На основании этих данных и с учетом результатов решения аналогичных задач [3, 10, 19, 20] формы полученных кинетических кривых выделения CO_2 (см. рис. 2) могут быть объяснены следующим образом.

В процессе движения хрупкой трещины в монокристалле на развивающихся поверхностях скола образуется в хемосорбированном виде продукт разложения кальцита CO_2, который под действием импульса температуры $\Delta T_c(x, t)$ быстро десорбируется (начальные участки кривых Δp на рис. 2 определяются постоянной времени регистрации прибора $\tau' \gg \tau^*$). После прохождения трещины температура поверхностей скола $T_c(x, t)$ резко снижается до начальной температуры T монокристалла. Протекание этих процессов определяет механизм возникновения первого максимума на кривых $\Delta p(t, CO_2)$. Для обоснования механизма появления второго максимума предположим, что реакция разложения кальцита произошла не только на поверхности, но и в некотором приповерхностном слое с толщиной δ, прилегающем к поверхностям скола (см. рис. 3). Пусть I_0 – средняя концентрация молекул CO_2 в этом слое. Тогда должна произойти некоторая задержка в выделении CO_2. Действительно, если допустить, что процесс газовыделения из кристалла лимитируется диффузией молекул, то легко оценить и время выделения газов из пластины с толщиной δ [21]:

$$\tau_e = \delta^2 \ln(8I_0/\pi I)/\pi^2 \nabla_T. \quad (1)$$

Здесь ∇_T – коэффициент диффузии газа в решетке кристалла, имеющего температуру T, а I – средняя концентрация молекул газа в слое δ при $t = \tau_e$. Полагая $\nabla_T \sim 10^{-12}$ см^2/с [22], $I_0/I = 10$ при варьировании δ от 10^{-2} до 10^{-7} см, получим, что значение τ_e, изменяется соответственно от 2.3×10^7 до 2.3×10^{-3} с. Так как характерное время вторичного выделения CO_2 (см. кривые на рис. 2) составляет $\tau_e \approx \tau_2 \approx 1$ с, то предлагаемый механизм хорошо соответствует этому времени, если принять для кальцита $\delta \sim 10^{-5}$–10^{-6} см. С этой точки зрения, влияние длины трещины l_c на процесс газовыделения сводится к тому, что для небольших кристаллов вклад предразрушения и инициирования хрупкой трещины увеличивается. Следовательно, чем больше размер кристаллов, тем более высокие значения δ и ΔT_c реализуются в окрестности носка трещины.

В действительности процесс вторичного газовыделения может лимитироваться как диффузией, так и десорбцией летучих продуктов механодеструкции со сколотых поверхностей. Сигнал в масс-спектре [3, 10, 19, 20] определяется скоростью десорбции v_d [23]:

$$\Delta p(t) \sim v_d = Af(\theta)\exp(-U/RT) = \\ = nkT\theta\exp(-U/RT)/h, \quad (2)$$

где n – число десорбционных центров, U – энергия активации процесса десорбции, h – постоянная Планка. Единственным параметром, определяющим v_d и зависящим от диффузии газообразных продуктов из подповерхностной зоны, является степень заполнения десорбционных центров θ (уменьшением n, учитывая условия проведения опыта – высокий вакуум и непрерывная откачка системы – можно пренебречь). Для изменения θ легко записать

$$d\theta/dt = -(\theta/\tau_0) + [8\nabla_T \exp(-\pi^2 \nabla_T t/\delta^2)/\delta^2], \quad (3)$$

где τ_0 – время жизни молекулы на десорбционных центрах. Используя начальные условия ($\theta = 0$ при $t = 0$), находим решение уравнения (3):

$$\theta = 8\nabla_T \tau_0 [\exp(-\pi^2 \nabla_T t/\delta^2) - \\ - \exp(-t/\tau_0)]/(\delta^2 - \pi^2 \nabla_T \tau_0). \quad (4)$$

Это позволяет объяснить наличие второго максимума на кинетических кривых $\Delta p(t, CO_2)$ (рис. 2). Из условия $d\theta/dt = 0$ легко определить значения времен τ_2, при которых наблюдается второй максимум на кривых $\Delta p(t)$:

$$\tau_2 = \tau_0 \delta^2 \ln(\delta^2/\pi^2 \nabla_T \tau_0)/(\delta^2 - \pi^2 \nabla_T \tau_0). \quad (5)$$

Предложенная модель качественно объясняет наблюдаемые эффекты газовыделения при раскалывании монокристаллов кальцита. Для количественного определения из кинетических кривых $\Delta p(t)$ важного для изучения механодеструкции кристаллов параметра δ необходимо определение независимыми методами величин ∇_T и τ_0.

Из таблицы видно также, что природные кристаллы кальцита, особенно облученные, при раскалывании дают больший выход CO_2, чем синтетические. Это может быть связано с примесным (природные кристаллы кальцита содержат значительно больше примесей, чем синтетические) и радиационным упрочнением кристаллов, приводящим к возрастанию порогового значения коэффициента интенсивности напряжения K_c при его разрушении и, как следствие, к более высоким значениям импульса температуры в носке трещины. Вызывает интерес и изменение количества выделенных молекул воды, окклюдированных в монокристаллах кальцита. Выделение H_2O максимально при расколе исходных кристаллов в обычных условиях эксперимента. Как замораживание, так и нагрев кристаллов, приводит к значи-

тельному уменьшению выделения H_2O. Напротив, облучение кристаллов кальцита приводит к некоторому увеличению $I(H_2O)$ (см. таблицу).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32482а). Авторы выражают благодарность Б.П. Редкову за помощь в проведении экспериментов и О.Ф. Позднякову за полезные советы и обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Whetten N.R.* // Bull. Amer. Phys. Soc. 1960. V. 5. P. 347.
2. *Tokutaka H., Prutton M., Higginbotham J.H. et al.* // Surface Sci. 1970. V. 21. № 2. P. 233.
3. *Higginbotham J.H., Gallon T.E., Prutton M. et al.* // Ibid. 1970. V. 21. № 2. P. 241.
4. *Dickinson J.T.* // Non-Destructive Testing of Fibre-Reinforced Plastics Composites. V. 2 / Ed. by J. Summerscales. L.; N. Y.: Els. Appl. Sci., 1990. P. 429–482.
5. *Vanderslice T.A., Whetten N.R.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 3. P. 535.
6. *Gallon T.E., Higginbotham J.H., Prutton M. et al.* // Surface Sci. 1970. V. 21. № 2. P. 224.
7. *Fox P.G., Soria-Ruiz J.* // Proc. Roy. Soc. (L.). A. 1970. V. 317. P. 79.
8. *Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В., Поздняков О.Ф. и др.* // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 2. С. 350.
9. *Уракаев Ф.Х., Савинцев Ю.П., Поздняков О.Ф. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 4. С. 924.
10. *Грейсон М., Вольф К.* // Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров / Под ред. Дж. Кенига. М.: Мир, 1982. С. 58–88.
11. *Хайнике Г.* Трибохимия. М.: Мир, 1987.
12. *Fox P.G., Soria-Ruiz J.* // Proc. Roy. Soc. (L.). A. 1970. V. 314. P. 429.
13. *Молоцкий М.И.* // ФТТ. 1976. Т. 18. № 5. С. 1253.
14. *Райс Дж.* // Разрушение. Т. 2 / Под ред. Г. Либовица. М.: Мир, 1975. С. 204.
15. *Weichert R., Schönert K.* // J. Mech. Phys. Solids. 1974. V. 22. P. 127.
16. *Weichert R., Schönert K.* // Chem.-Ing.-Techn. 1976. B. 48. № 6. S. 543.
17. *Fuller K.N.G., Fox P.G., Field J.E.* // Proc. Roy. Soc. (L.). A. 1975. V. 341. P. 537.
18. *Егоров Е.А., Жиженков В.В., Савостин А.Я. и др.* // ФТТ. 1975. Т. 17. № 1. С. 111.
19. *Агеев В.Н., Ионов Н.И., Митцев М.А. и др.* // Проблемы кинетики и катализа. Т. 14 / Хемосорбция и ее роль в катализе. М.: Наука, 1970. С. 81.
20. *Müller P., Rangues A., Ladevevèze M. et al.* // Surface Sci. 1998. V. 417. № 1. P. 107.
21. *Шьюмон П.* Диффузия в твердых телах. М.: Металлургия, 1966.
22. *Мурин А.Н.* Химия несовершенных ионных кристаллов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975.
23. *Трепнел Б.* Хемосорбция. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1483–1488

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.124–162:(543.51+548.55+620.178+621.384.82)

КОРРЕЛЯЦИЯ ВЫХОДА ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ С ПАРАМЕТРАМИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХРУПКОЙ ТРЕЩИНЫ В КРИСТАЛЛАХ

© 2000 г. Ф. Х. Уракаев*, В. В. Болдырев**

Российская академия наук, Сибирское отделение

**Институт минералогии и петрографии, Новосибирск*

***Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск*

Поступила в редакцию 05.04.99 г.

Обобщены экспериментальные данные по выходу летучих продуктов механодеструкции при раскалывании монокристаллов природных и искусственных минералов. Проведена корреляция выхода летучих продуктов с динамическими и кристаллохимическими параметрами распространения хрупкой трещины в кристаллах и получено эмпирическое выражение для оценки интенсивности фрактоэмиссии. Сопоставлены расчетные и экспериментальные данные по выходу летучих продуктов при разрушении монокристаллов.

В последние десятилетия опубликовано много работ, посвященных исследованию эмиссионных явлений при разрушении и деформировании твердых тел. Под термином фрактоэмиссия (ФЭ) [1], понимается эмиссия нейтральных и заряженных атомов и молекул (включая фрактальные частицы), электронов и фотонов как в процессе приложения механического напряжения к твердому телу, так и после завершения процесса деформирования или разрушения твердого тела. Фрактоэмиссия объясняет также механизм сопутствующих электрических и электромагнитных явлений, имеющих место в процессе разрушения и деформирования твердых тел [1–3].

Для объяснения механизма ФЭ были предложены различные гипотезы и модели: кратковременное и локальное повышение температуры при механическом разрушении [4, 5]; туннелирование связи из начального связанного состояния в конечное несвязанное под действием приложенного напряжения на химическую связь в носке трещины [6, 7]; вычисление вероятности безызлучательных переходов в модели конфигурационных кривых при сильном возбуждении оптических колебаний решетки в процессе механического воздействия [8]; дислокационные [9–12] и другие механизмы [1–3, 12–15], вплоть до термоядерных [16].

Несомненно, что любая новая концепция для объяснения качественных и количественных характеристик ФЭ должна учитывать весь спектр наблюдаемого явления, как экспериментальный (эмиссия газообразных нейтральных и заряженных продуктов химических реакций деструкции; фотонов от ИК-области до γ-квантов; элементарных частиц, таких как электроны и нейтроны), так и теоретический [4–16].

КРИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ДАННЫХ ПО ВЫХОДУ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ФЭ

Как правило, в оригинальных работах вследствие методических ограничений исследуется какой-либо один или два типа фрактоэмиссионных явления (например, образование газообразных продуктов [1, 4, 5, 9, 10, 13] или эмиссия электронов, фотонов и нейтронов [1, 8, 11, 12, 16]). В настоящей работе будет сделан акцент на экспериментальных значениях интенсивности ФЭ только для эмиссии газообразных продуктов, образующихся при раскалывании монокристаллов неорганических соединений в результате протекания механохимических реакций в носке трещины (на поверхностях скола). Будут рассматриваться в основном только те работы, в которых эксперименты по разрушению кристаллов проводились в высоком вакууме при контролируемых условиях с применением методов динамической масс-спектрометрии (времяпролетной и др.), как наиболее быстродействующих и чувствительных, позволяющих получить количественные характеристики ФЭ летучих нейтральных и заряженных продуктов механодеструкции. Суммарный итог проведенных масс-спектрометрических исследований в этом направлении представлен в таблице на основе как собственных результатов [5, 13, 17, 18], так и полученных другими исследователями [1, 9, 19–21].

В таблице даны опытные значения удельной интенсивности ФЭ (I) изученных природных и искусственных монокристаллов различных классов соединений: карбонатов – эмиссия CO_2; азидов – N_2; галогенидов и оксидов – эмиссия составляющих кристаллов элементов; кислородсодержащих солей – эмиссия газообразных продуктов механодеструкции кристалла в носке трещины. В таблице

Значения корреляционных параметров для определения расчетной интенсивности фрактоэмиссии I (молек. (атом)/см^2) при раскалывании монокристаллов

№	Кристалл	$v_c \times 10^{-5}$, см/с	$u \times 10^{13}$, эрг/молек. или атом	$n/L \times 10^{-22}$, см$^{-3}$	$I \times 10^{-13}$	
					опыт	расчет
1	$CaCO_3$ (п)	(3.2) 3.60 [4]	29.56	3.26	2 [4]	4.2
1а.	$CaCO_3$ (п)				0.41 [5]	
1б.	$CaCO_3$ (γ-п)				2.8 [5]	
1в.	$CaCO_3$ (*с*)				0.25 [5]	
2	$MgCO_3$ (п)	3.45 [4]	19.41	4.30	10 [4]	8.1
3	$PbCO_3$ (п)	~5 [4]	14.55	2.97	70 [4]	10
4	NaN_3	0.48 [4]	23.9	3.43	1 [4]	0.73
5	β-$Pb(N_3)_2$	0.97 [4]	25.7	3.06	300 [4]	1.2
6	NH_4Br (~200 K)	(1.6)	31.31	2.99	1.5 [18]	1.6
7	LiF	(3.9) 2.0 [33]	141.5	12.26	1 [19]	3.6
8	NaF	(3.1)	126.0	8.04	0.2 [19]	2.1
8а.	NaF				0.05 [20]	
9	KF	(2.4)	122.0	5.24	–	1.1
10	NaCl	(2.4)	106.5	4.46	–[9]	1.0
11	KCl	(2.0)	107.7	3.21	0.03 [19]	0.63
12	MgF_2		235.6	9.21	–[21]	1.4
13	CaF_2	(3.4)	178.7	7.36	–	1.5
14	MgO	(5.4) 5.1 [4]	163.0	10.71	~0.1 [4]; –[1]	3.5
15	SiO_2, (плавл.)	(3.4) 2.2 [34]	304.2	6.62	–[1]	0.78
16	$NaNO_3$	(3.0)	45.7	3.22	1.6 [17]	2.2
16а.	$NaNO_3$, (из распл.)				11 [17]	
17	$NaNO_2$		20.2	3.79	1.7 [17]	2.9
18	$NaClO_3$	(2.2)	28.4	2.82	4.1 [17]	2.3
19	$NaBrO_3$	(2.1)	36.5	2.665	8.2 [17]	1.6

Примечание. Значение I в [5, 17, 18] установлено из определения средней чувствительности масс-спектрометра к потоку углекислого газа, аргона и азота $(1.7 \pm 0.3) \times 10^{11}$ молек./(с мм шкалы прибора) (или ~10^{-10} Торр по парциальному давлению). Значение I в щелочно-галогенных кристаллах определено по экспериментальным данным [19] с помощью процедуры [5].

Для MgF_2 и $NaNO_2$ принята скорость распространения трещины в CaF_2 и $NaNO_3$ соответственно.

Обозначения: п – природный, с – синтетический, γ-п – природный после γ-облучения; v_c – скорость распространения трещины, u – удельная энергия.

указаны также соединения, фрактоэмиссия в которых исследовалась, но данные по интенсивности I не сообщались. Всего было изучено 19 соединений, для 14 из них имеется 19 экспериментальных результатов по удельной интенсивности I. Среди 14 соединений три были природного (п) происхождения. Кальцит (calcite, $CaCO_3$) и магнезит (magnesite, $MgCO_3$) – из группы кальцита, а церуссит (cerussite, $PbCO_3$) – из группы арагонита. Среди образцов кальцита была исследована партия, подвергнутая γ-облучению дозой до 100 Мрад [5]. Монокристаллы азидов натрия и свинца, нитрата, нитрита, хлората и бромата натрия были получены из водных растворов, а синтетического кальцита – из гидротермальных. Монокристаллы бромида аммония были получены из газовой фазы [18], а остальные – из соответствующих расплавов, среди которых были также образцы нитрата натрия [17] и плавленного кварца [1].

При анализе влияния структурных и кристаллохимических факторов на интенсивность ФЭ необходимо исключить другие факторы, которые

также могут оказывать существенное влияние на I. Один из них – энтальпия образования ΔH исследованных соединений. Большинство соединений, указанных в таблице, имеют значительное отрицательное значение ΔH и только два из них – положительное [22–24]: $\Delta H(NaN_3)$ = 5 ккал/моль; $\Delta H[\beta\text{-}Pb(N_3)_2]$ = 115 ккал/моль. Кроме того, при механодеструкции кристаллов $NaBrO_3$ энтальпия реакции разложения в носке трещины $NaBrO_3 \longrightarrow \longrightarrow NaBr + O_2$ [17] имеет также положительное значение: $\Delta H_r \approx 7$ ккал/моль [24]. При раскалывании монокристаллов этих соединений в результате протекания процесса механодеструкции в носке трещины происходит выделение тепла, которое может инициировать дополнительное термическое разложение на поверхностях скола. При оценке I следует учитывать также наличие летучих примесей, образовавшихся в процессе получения монокристаллов. Например, известно [25], что нитрат натрия при плавлении может и частично разлагаться. Поэтому его монокристаллы, полученные из расплава, обычно содержат в себе летучие продукты термического разложения в виде включений, которые при раскалывании (образование новых поверхностей) могут дать дополнительный вклад в I. Это же касается церуссита. Термолиз $PbCO_3$ в вакууме происходит при 509–608 K в одну стадию [26] и, как известно [27, 28], температуры природных гидротерм, где происходило образование кристаллов церуссита, также находятся около 500 K. В связи с этим пять из 19 экспериментальных значений I для исследованных соединений, перечисленных в таблице под номерами 3, 4, 5, 16а и 19, можно исключить при рассмотрении корреляции выхода летучих продуктов с динамическими и кристаллохимическими параметрами кристаллов, определяющими процессы механодеструкции в носке хрупкой трещины при раскалывании монокристаллов.

КОРРЕЛЯЦИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ФЭ С ПАРАМЕТРАМИ МИНЕРАЛА И ТРЕЩИНЫ

В первом приближении и на основе анализа литературных данных [1–14, 17–21] разумно предположить, что значение I прямо пропорционально зависит от скорости v_c [см/с] распространения трещины и концентрации N [см$^{-3}$] разорванных и возбужденных связей в некотором объеме [5], прилегающем к плоскостям скола монокристалла, и обратно пропорционально зависит от энергии u [эрг/молек (атом)], необходимой для единичной ФЭ: $I \sim v_c N/u$.

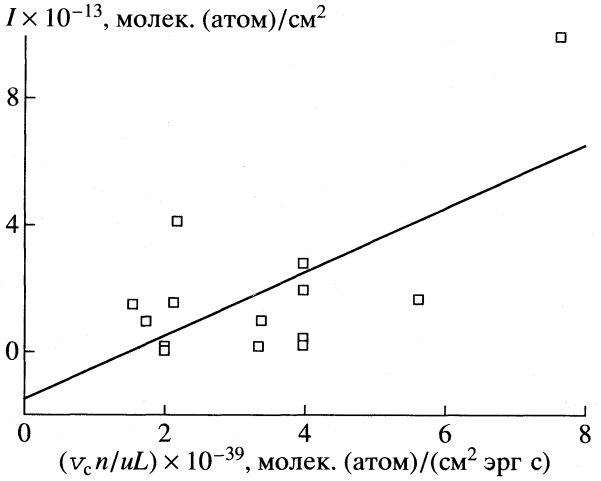
При идеальном процессе раскалывания кристалла (образуются две геометрически плоские и эквивалентные поверхности) $N = n/L$, где n [см$^{-2}$] – число разорванных (и/или возбужденных) связей на поверхности скола, а L [см] – характерная длина химических связей, подвергающихся разрыву или возбуждению. Нетрудно показать, что отношение n/L обратно пропорционально объему V двух структурных единиц (атомов, ионов, молекул и др.), между которыми осуществляется химическая связь в кристалле (ковалентная, ионная, молекулярная и др.). В [29] приведено $1/V = p\rho A/2M$, где p – число, а M – молекулярная масса структурных единиц, осуществляющих химическую связь в кристалле, ρ – плотность кристалла, $A = 6.02 \times 10^{23}$ – число Авогадро. Поскольку разрыв химической связи в кристалле при прохождении трещины приводит к образованию двух возбужденных частиц, то $n/L = p\rho A/M$. Очевидно [30], что, с кристаллохимической точки зрения, $p\rho A/M = 2z/V^*$, где z – число формульных единиц в объеме элементарной ячейки V^* бинарного кристалла типа NaCl.

Рассмотрим более детально соответствие экспериментальных значений I предложенному выражению $I \sim v_c n/uL$ Величина n/L была рассмотрена выше и в таблице представлены ее численные значения. Что же касается скорости распространения хрупкой трещины в кристаллах v_c, то известно [31], что она не может превышать скорости поверхностных релеевских (Rayleigh's) волн v_s, скорость которых с высокой степенью точности (см., например, [32]) аппроксимируется значением $v_s \approx 0.9 v_t$, где v_t – скорость поперечных объемных волн в кристалле. Поэтому при неизвестных экспериментальных значениях v_c в исследованных кристаллах мы воспользовались выражением $v_c \approx v_s = f(\nu) v_t$, его значения были уточнены по известному коэффициенту Пуассона (Poisson) ν и представлены в круглых скобках в таблице. Для широкого класса кристаллов величины ν и v_t приведены в [29], а значения v_c для некоторых исследованных кристаллов – в [4, 33, 34].

Значительно труднее выбрать корректные значения энергии u для единичной ФЭ. Исходя из известных механизмов образования летучих продуктов механодеструкции, как например, при разрушении кристаллов бромида аммония [18] и карбонатов [4, 5], наиболее разумно в качестве u принять энтальпии разложения. Так, при сколе кристаллов NH_4Br образуются газообразные NH_3 и HBr в равных количествах. Поэтому протекание реакции

$$NH_4Br(кр) \longrightarrow NH_3(г) + HBr(г)$$

с энтальпией $-\Delta H_r(298K) = u = 45.04$ ккал/моль наиболее подходит к оценке энергетических условий для ФЭ в носке трещины. Энтальпии разложения карбонатов, где единственным летучим продуктом термического и механохимического разложения является CO_2, приведены в [26]. Аналогично может быть исследован процесс разрушения галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов



Корреляция и результаты регрессионного анализа экспериментальных данных по зависимости интенсивности фрактоэмиссии I от величины $v_c n/uL$ (совокупного влияния динамических и кристаллохимических параметров хрупкой трещины в кристаллах).

[1, 9, 19–21], оксидов [1, 4], где продуктами ФЭ являются составляющие эти соединения элементы.

Однако при попытках перенести приведенные представления на случаи процессов, происходящих при раскалывании кристаллов азидов [4], хлоратов, броматов, иодатов, нитратов и нитритов [13, 17], возникают затруднения, поскольку механизм их термического [4, 17, 22, 23, 26] и механохимического [4, 45, 13, 17] разложения не тождествен. В [17] для такого типа кристаллов был предложен следующий механизм химических реакций на свежеобразующихся поверхностях (s) в носке трещины, например, в случаях бромата и нитрата натрия:

$$NaBrO_3(кр)\ \text{трещина} \longrightarrow Na^+(s) + BrO_3^{-*}(s) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \text{s-рекомбинация} \longrightarrow NaBr(s) + O_2(г) +$$
$$+ O[\text{s-рекомбинация} \longrightarrow 0.5O_2(г)];$$

$$2NaNO_2(кр)\ \text{трещина} \longrightarrow 2Na^+(s) + 2NO_2^{-*}(s) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \text{s-рекомбинация} \longrightarrow 2NaO_2(s) + N_2(г)$$
$$\text{и/или } Na_2O_2(s) + 2NO(г).$$

Применительно, например, к азиду натрия имеем

$$2NaN_3(кр)\ \text{трещина} \longrightarrow 2Na^+(s) + 2N_3^{-*}(s) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \text{s-рекомбинация} \longrightarrow 2Na(s) + 2N_2(г) +$$
$$+ 2N[\text{s-рекомбинация} \longrightarrow N_2(г)].$$

Таким образом, предложенный механизм позволяет при оценке энергии u для ФЭ этих кристаллов использовать значения энергии первого возбужденного состояния аниона в решетке кристалла или, в первом приближении, использовать энтальпии (или энергии активации $E_s \approx u$, например, для азидов [22, 23]: $E_s(NaN_3) = 34.4$ ккал/моль, $E_s[\beta\text{-}Pb(N_3)_2] = 37.0$ ккал/моль) промежуточных (im) поверхностных реакций $-\Delta H_{rs}(im, 298\ K)$, предшествующих эмиссии конечных летучих продуктов, с учетом значений степени протекания (α) возможных параллельных реакций в носке трещины: $u \approx \Sigma\alpha_i \Delta H_{rs}(im)$, где $\Sigma\alpha_i = 1$. Так, из анализа состава и количества летучих продуктов [17] при сколе кристаллов $NaNO_3$ (рост из раствора) составляется уравнение реакции разложения:

$$NaNO_3(кр) = 0.17[NaNO_2(кр) + O(г)] +$$
$$+ 0.46[NaO_2(кр) + NO(г)] +$$
$$+ 0.37[0.5Na_2O_2(кр) + O_2(г) + 0.5N_2(г)],$$

энтальпия которой $\Delta H_r(im) = 65.7$ ккал/моль принимает равной u. Аналогично определено значение u для $NaNO_2$, $NaClO_3$, $NaBrO_3$ (кроме $NaNO_3$ из расплава, см. выше):

$$NaNO_2(кр) = 0.38[2NaO_2(кр) + N_2(г)] +$$
$$+ 0.12[Na_2O_2(г) + 2NO(г)],$$
$$-\Delta H_r(im) = 29.0 \text{ ккал/моль};$$

$$NaClO_3(кр) = 0.27[NaCl(кр) + O(г) +$$
$$+ O_2(г)] + 0.025[NaO_2(кр) + ClO(г) +$$
$$+ 0.5Na_2O_2(г) + ClO_2(г)] + 0.34[Na_2O(кр) +$$
$$+ 2.5O_2(г) + Cl_2(г)],$$
$$-\Delta H_r(im) = 40.9 \text{ ккал/моль};$$

$$NaBrO_3(кр) = NaBr(кр) + O(г) + O_2(г),$$
$$-\Delta H_r(im) = 52.5 \text{ ккал/моль}.$$

Полученные результаты для энергии u единичной ФЭ (размерность – эрг/молек. или атом) на основании термодинамических данных в [24, 35], представлены таблице. Значения v_c и интенсивности I, за исключением особо оговоренных случаев, приведены в таблице для комнатной температуры $T = T_0 = 298$ K.

В линейном регрессионном анализе (установление корреляции влияния динамических и кристаллохимических факторов на интенсивность ФЭ) в предложенной "опытно-умозрительной" зависимости $I \sim v_c n/uL$, как было показано выше, необходимо учитывать только данные по оставшимся 14 экспериментально определенным значениям интенсивности ФЭ для исследованных кристаллов, приведенных в таблице. Степень справедливости линейной зависимости $I \sim v_c n/uL$ иллюстрируется рисунком: коэффициент корреляции составляет $R = 0.66$ для выборки $N = 14$. Тангенс угла наклона составляет $B = 10.01 \times 10^{-27}$ эрг с и, по-видимому, возможное теоретическое значе-

ние должно совпадать с постоянной Планка $h = 6.63 \times 10^{-27}$ или $\hbar = h/2\pi = 1.05 \times 10^{-27}$ эрг с. Физический смысл постоянной $A \approx -1.5 \times 10^{13}$ молекул (атом)/см^2 трактуется нами как средняя способность (емкость) свежеобразованных поверхностей исследованных монокристаллов к обратному процессу – аккумулированию (адсорбции) газообразных продуктов на единице поверхности. Таким образом, установленное нами эмпирическое выражение для интенсивности ФЭ при хрупком сколе монокристаллов выглядит следующим образом: $I = Bv_c n/uL \approx 1.0 \times 10^{-26} v_c n/uL$. Результаты расчетов по этому выражению для исследованных кристаллов также представлены в таблице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сопоставлении экспериментальных и расчетных данных по фрактоэмиссии необходимо учитывать ряд обстоятельств. Первое и самое важное – отнесение интенсивности ФЭ в экспериментах на единицу площади геометрической s, а не шероховатой s^* (или в теории на объем $2\delta s$ [5]) поверхности скола. Наличие значительной шероховатости скола кристаллов MgO [1, 36] и LiF [9] убедительно показано методом сканирующей туннельной микроскопии с разрешением ~0.1 нм по горизонтали и ~1 нм по вертикали. Поскольку $s^* > s$, то учет шероховатости приведет к снижению опытных значений интенсивности ФЭ. Другое обстоятельство заключается в возможном содержании продуктов ФЭ в исходных кристаллах. Например, сопоставляя экспериментальные значения интенсивности ФЭ при сколе синтетических и природных кристаллов кальцита или кристаллов $NaNO_3$, выращенных из водного раствора и расплава, видим, что для последних они выше. И наконец, при сопоставлении необходимо учитывать термодинамические характеристики кристаллов и химических реакций в носке трещины, а также свойства летучих продуктов ФЭ [10, 19, 20].

Все это не позволяет пока делать выводы о возможности проверки предложенной концепции на количественном уровне. Однако на уровне качественного сопоставления результатов расчета интенсивности ФЭ и экспериментальных данных [4, 19] по раскалыванию монокристаллов в рядах карбонатов, азидов и щелочных галогенидов можно считать правильными сделанные нами предположения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32482а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dickinson J.T.* // Non-Destructive Testing of Fibre-Reinforced Plastics Composites. V. 2 / Ed. by J. Summerscales. L.; N.Y.: Els. Appl. Sci., 1990. P. 429–482.
2. *Варенцов Е.А., Хрусталев Ю.А.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 8. С. 834.
3. *Бутягин П.Ю.* // Там же. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031.
4. *Fox P.G., Soria-Ruiz J.* // Proc. Roy. Soc. (L.). A. 1970. V. 317. P. 79.
5. *Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1478.
6. *Gilman J.J., Tong H.C.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 9. P. 3479.
7. *Батылин В.Н., Молоцкий М.И., Шмурак С.З.* // ФТТ. 1992. Т. 34. № 3. С. 817.
8. *Беляев Л.М., Мартышев Ю.Н., Юшин Ю.Я.* // Acta Phys. Academ. Sci. Hung. 1973. V. 33. № 3–4. P. 307.
9. *Dickinson J.T., Jensen L.C., Langford S.C. et al.* // J. Mater. Res. 1991. V. 6. № 1. P. 112.
10. *Dickinson J.T., Langford S.C.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 16. P. 2120.
11. *Кусов А.А., Клингер М.И., Закревский В.А.* // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 1694.
12. *Zackrevskii V.A., Shuldiner A.V.* // Phil. Mag. B. 1995. V. 71. № 2. P. 127.
13. *Болдырев В.В., Регель В.Р., Поздняков О.Ф. и др.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 3. С. 634.
14. *Molotskii M.I.* // Phys. Lett. A. 1992. V. 166. № 3–4. P. 286.
15. *Heinicke G.* Ttibochemistry. Berlin: Akadem.-Verl., 1984.
16. *Ярославский М.А.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 2. С. 369.
17. *Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В., Поздняков О.Ф. и др.* // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 2. С. 350.
18. *Уракаев Ф.Х., Савинцев Ю.П., Поздняков О.Ф. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 4. С. 924.
19. *Gallon T.E., Higginbotham J.H., Prutton M. et al.* // Surf. Sci. 1970. V. 21. № 2. P. 224.
20. *Поздняков О.Ф., Редков Б.П.* // Тез. Докл. VIII Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Таллин, 1981. С. 86.
21. *Yoo K.C., Rosemeier R.G., Dickinson J.T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. № 4. P. 354.
22. *Гарнер В., Беркумшоу Л.* // Химия твердого состояния / Под ред. В. Гарнера. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 307–334.
23. *Боуден Ф., Иоффе А.* Быстрые реакции в твердых веществах. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
24. *Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л.* // Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
25. *Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В., Стругова Л.И. и др.* // Изв. СО. АН СССР. Сер. хим. наук. 1971. № 9. С. 122.
26. *Браун М., Доллимор Д., Галвей А.* // Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983.

27. *Taylor H.P.* // Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits / Ed. by H.I. Barnes. N.Y.: Holt, Rinehart and Winston, 1987. P. 109–142.

28. *Ермаков Н.П., Долгов Ю.А.* // Термобарогеохимия. М.: Недра, 1979.

29. *Андерсон О.* // Физическая акустика. Т. III. Ч. Б.: Динамика решетки / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1968. С. 62–121.

30. Справочник физических констант горных пород / Под ред. С. Кларка (мл.) М.: Мир, 1969.

31. *Broberg B.* // J. Appl. Mech. E. 1964. V. 31. № 3. P. 546.

32. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1965. С. 143.

33. *Gilman J.J., Knudsen C., Walsh W.P.* // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. № 4. P. 601.

34. *Field J.E.* // Proc. 6th Int. Congr. on High-Speed Photography / Ed By J.G.A. De Graaf, P. Tegelaar. Haarlem: H.D. Tjeenk Willink and N.V. Zoon, 1963. P. 514–521.

35. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* // Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971.

36. *Langford S.C., Zhenyi Ma, Jensen L.C. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8. № 4. P. 3470.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1489–1496

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.124

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ ЗОЛОТА И ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ В ХЛОРНОЙ ВОДЕ

© 2000 г. Х. К. Оспанов, А. Х. Оспанов

Казахский государственный национальный университет им. Аль-Фараби, Алма-Ата

Поступила в редакцию 13.04.99 г.

Показана возможность полного окисления золота и золотосодержащих минералов в системе хлор–вода. Рассмотрен механизм окисления с привлечением термодинамических и кинетических характеристик и энергий разрыва связей в Cl_2, O_2 и HClO.

В настоящее время в золотодобывающей промышленности характерна тенденция к увеличению добычи технологически трудно перерабатываемых руд, содержащих такие термодинамически устойчивые золотосодержащие сульфиды как халькопирит, пирит, марказит, арсенопирит. Переработка руд такого состава существующими методами (цианирование, амальгация и др.) не позволяет достичь высокой степени извлечения золота.

Одним из перспективных методов является метод хлорирования, который предусматривает получение хлорной воды косвенным методом – путем смешения хлорсодержащего окислителя с водой в солянокислой или даже в слабощелочной средах. Нами разработана бесцианистая технология извлечения золота с применением различных вариантов хлорирования в пределах pH от 1 до 12 [1–7]. Однако термодинамика и кинетика процесса окисления золота и золотосодержащих минералов в хлорной воде в настоящее время изучены недостаточно. Отсутствует единое мнение о механизме этого процесса, а имеющиеся данные носят противоречивый характер.

Известно, что при наличии влаги (воды) хлор, в том числе адсорбированный на поверхности золота [8, 9], гидролизуется с образованием хлористоводородной и хлорноватистой кислот. Поскольку хлористоводородная кислота как сильная кислота диссоциирует полностью, то создаются благоприятные условия для сохранения хлорноватистой кислоты в недиссоциированном состоянии (константа диссоциации хлорноватистой кислоты равна 3.6×10^{-8} [10]). Хлорноватистая кислота является сильным окислителем и одновременно малоустойчивым соединением и разлагается по одной из следующих схем [11]:

$$HClO \longrightarrow HCl + O, \qquad (I)$$

$$2HClO \longrightarrow Cl_2O + H_2O, \qquad (II)$$

$$3HClO \longrightarrow 2HCl + HClO_3. \qquad (III)$$

При комнатной температуре хлорноватистая кислота разлагается с выделением атомарного кислорода, но разложение протекает медленно. Реакция разложения кислоты с образованием ClO_2 (реакция (II)) протекает только при кипячении, а реакция (III) возможна только в щелочной среде с образованием $MClO_3$ [11]. Следовательно, при окислении золота и золотосодержащих сульфидов методом мокрого хлорирования окислителем могут служить хлорноватистая кислота, атомарный кислород либо молекулярный хлор. В работе [10] указывается, что в процессе хлорирования золота в водной среде окислителем может быть также атомарный хлор.

М.Н. Зырьянов [8] для объяснения возможности окисления золота кислородом и хлором привлекает значения их электроотрицательностей в сравнении с электроотрицательностью золота. При этом он считает, что разность между истинной энергией диссоциации и величиной, полученной как среднее геометрическое, должна быть тем меньше, чем меньше различаются между собой атомы A и B по их электроотрицательности, т.е. чем более ковалентной является связь в молекуле AB. Но такое объяснение недостаточно для объяснения окислительной активности HClO, Cl_2, O, ибо такая интерпретация пригодна лишь для грубой оценки этой величины. Тем более, многими авторами установлено, что окисление хлором в водных растворах не сопровождается образованием активного кислорода [O]. Так, в [12] указывается, что водные растворы хлора легко окисляют золото, а в [13] – что золото окисляет "HClO как целое". Обсуждение относительной активности хлора и кислорода как окислителя без учета природы их сореагентов и условий протекания беспредметно.

Большую информацию о различии окислительной активности того или иного вещества можно получить, рассчитывая величину $\Delta_r G^\circ_{298}$ суммарной реакции (табл. 1). Из приведенных

Таблица 1. Стандартные энергии Гиббса (кДж/моль) реакции окисления золота различными окислителями (HClO, Cl_2, O_2)

Реакции	$\Delta_r G^\circ_{298}$
$2Au + 3HClO + 5HCl \longrightarrow 2HAuCl_4 + 3H_2O$ (IV)	286.1
$2Au + 3Cl_2 + 2HCl \longrightarrow 2HAuCl_4 + 3H_2O$ (V)	188.1

нами термодинамических данных следует, что наибольшую окислительную активность проявляет HClO и наименьшую – хлор. По величине $\Delta_r G^\circ_{298}$ можно составить ряд их окислительной активности: $HClO > Cl_2$.

Использование понятия об энергии связи при интерпретации механизма процесса окисления золота и золотосодержащих минералов при участии различных окислителей позволяет ближе подойти к объяснению механизма. Так, энергия разрыва связи (D_0) для O–O составляет 493.7 кДж/моль; для Cl–Cl – 239.9 кДж/моль, а для HCl–O значение $D_0 = 87$ кДж/моль [14]. Следовательно, для разрыва связи HCl–O требуется меньше энергии, чем для O–O. Уменьшение энергии разрыва связи в ряду O–O > Cl–Cl > HCl–O позволяет оценить высокую окислительную способность HClO.

Такое объяснение различия окислительной активности HClO, Cl_2 на основе сопоставления их энергии разрыва связи (D_0) хорошо согласуется с рядом окислительной активности по $\Delta_r G^\circ_{298}$. Отсюда следует, что в системе $H_2O + Cl_2$ – наиболее сильный окислитель HClO, и окисление золота и золотосодержащих минералов осуществляется в основном за счет его окислительного действия.

Общеизвестно, что среда оказывает различное влияние не только на кинетику процесса, но в некоторых случаях и на сам характер превращения. Как видно из приведенных данных ($\Delta_r G^\circ_{298}$), наибольшую окислительную активность HClO проявляет в кислой среде и наименьшую – в щелочной [15, 16]. В кислой среде проявляется сильное поляризующее действие H^+ на анион OCl^-, в щелочной среде это воздействие будет значительно меньшим. Следовательно, в сильно кислой среде, где концентрация ионов H^+ велика, связывается весь кислород HClO, а в щелочной среде, где концентрация H^+ незначительна, эти ионы не могут связать ни одного атома кислорода.

Для увеличения окислительной активности гипохлоритов в щелочной среде необходимо использовать катализаторы. В этих условиях в присутствии соединений меди (II), железа (III), кобальта (II), марганца (II) происходит каталитическое разложение гипохлоритов, в основном с выделением кислорода [15, 16]. Так, А.Н. Зеликман и др. [16] показали возможность использования NaOCl в щелочной среде для извлечения молибдена из бедных сульфидных концентратов и руд при низких температурах (20–40°C).

В кислой среде возможно протекание одновременно (параллельно) двух реакций, но наиболее вероятно протекание конкурирующей реакции (4) (табл. 1). Об этом свидетельствует высокая скорость окисления золота и золотосодержащих продуктов в системе хлор–вода [11].

Химизм растворения твердых тел (минералов) в растворах обязательно включает в себя адсорбцию молекул растворителя на поверхности твердой фазы как одну из стадий всего процесса. Но и в нашем случае растворение соответствует реакции первого порядка относительно растворяющего реагента, поскольку концентрация растворяющего реагента (на единицу поверхности растворяющегося твердого тела) практически постоянна, скорость же растворения пропорциональна поверхности твердого тела. В нашем случае, поскольку концентрация атомарного кислорода ничтожно мала, то и вероятность процесса окисления им мала.

Влияние свойств границы раздела фаз "твердое–жидкое" на кинетику процесса можно установить лишь в кинетическом режиме, когда суммарная скорость процесса контролируется наиболее медленной стадией – собственно химической реакцией. В этом случае также наиболее вероятным механизмом непосредственного окисления золотосодержащих минералов в системе хлор–вода является адсорбционный, позволяющий объяснить процессы, протекающие на границе раздела фаз в условиях окислительного растворения. Адсорбционный механизм предполагает предварительную адсорбцию реагента, миграцию его на поверхность и реакцию на активном центре. Данная гипотеза подтверждается экспериментально: исследования кинетики растворения золотосодержащих минералов как в отсутствие, так и в присутствии окислителя показали, что при прочих равных условиях скорость окисления их хлорноватистой кислотой в солянокислой среде оказалась в ~10^3 раз выше, чем скорость растворения в солянокислой среде в отсутствие окислителей. Следовательно, можно констатировать факт прямой хемосорбции окислителя на поверхности золотосодержащих минералов.

На основе литературных и собственных данных с использованием теории активированного комплекса [17–19] можно схематично представить следующий механизм процесса окисления золота и золотосодержащих сульфидных руд в системе хлор–вода.

В [8, 9] указано, что золото контактирует с влажным хлором в условиях невысоких температур (до 300°C), и на поверхности адсорбируются

Таблица 2. Стандартные изменения энергии Гиббса (кДж/моль) реакции окисления сульфидов, селенидов, теллуридов в растворе хлорноватистой кислоты

№	Реакции	$-\Delta_r G^\circ_{298}$
1	$Cu_2S + 2HCl + 2HClO \longrightarrow 2CuCl_2 + S^0 + 2H_2O$	366
2	$Ag_2S + HCl + HClO \longrightarrow 2AgCl + S^0 + H_2O$	158
3	$2Cu_5FeS_4 + 13HCl + 13HClO \longrightarrow 10CuCl_2 + 2FeCl_3 + 8S^0 + 13H_2O$	2458
4	$2Cu_3FeS_3 + 9HCl + 9HClO \longrightarrow 6CuCl_2 + 2FeCl_3 + 6S^0 + 9H_2O$	1754
5	$FeAsS + 3HClO \longrightarrow FeCl_3 + S^0 + H_3AsO_3$	688
6	$FAsS + 4HClO \longrightarrow FeCl_3 + S^0 + H_3AsO_4HCl$	855
7	$CuS + HCl + HClO \longrightarrow CuCl_2 + S^0 + H_2O$	147
8	$CuFe_2S_3 + 4HCl + 4HClO \longrightarrow CuCl_2 + 2FeCl_3 + 3S^0 + 4H_2O$	794
9	$2CuFeS_2 + 5HCl + 5HClO \longrightarrow 2CuCl_2 + 2FeCl_3 + 4S^0 + 5H_2O$	963
10	$PbS + HCl + HClO \longrightarrow PbCl_2 + S^0 + H_2O$	214
11	$2FeS_2 + 3HCl + 3HClO \longrightarrow 2FeCl_3 + 4S^0 + 3H_2O$	549
12	$ZnS + HCl + HClO \longrightarrow ZnCl_2 + S^0 + H_2O$	232
13	$Bi_2S_3 + 3HCl + 3HClO \longrightarrow 2BiCl_3 + 3S^0 + 3H_2O$	896
14	$Sb_2S_3 + 5HCl + 3HClO \longrightarrow 2HSbCl_4 + 3S^0 + 3H_2O$	873
15	$Ag_2Se + 3HClO \longrightarrow 2AgCl + H_2SeO_3 + HCl$	413
16	$CuSe + 3HClO \longrightarrow CuCl_2 + H_2SeO_3 + HCl$	400
17	$Cu_2Se + 4HClO \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2SeO_3 + H_2O$	603
18	$Cu_3Se_2 + 7HClO \longrightarrow 3CuCl_2 + 2H_2SeO_3 + H_2O + HCl$	1059
19	$PbSe + 3HClO \longrightarrow PbCl_2 + H_2SeO_3 + HCl$	433
20	$2AuTe_2 + 11HClO + H_2O \longrightarrow 2HAuCl_4 + 4H_2TeO_3 + 3HCl$	1293
21	$Ag_2Te + 3HClO \longrightarrow 2AgCl + H_2TeO_3 + HCl$	460
22	$PbTe + 3HClO \longrightarrow PbCl_2 + H_2TeO_3 + HCl$	500

молекулы хлора. Затем, при наличии влаги, адсорбированный хлор гидролизуется

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HClO + HCl \qquad (IV)$$

Тогда согласно реакции (4) табл. 1, на свежей поверхности золота адсорбируются HCl и HClO. В условиях низких температур хлорирования (до 300°C) с помощью микроанализатора "Самеса" на поверхности золота было отмечено наличие AuCl [8]. Затем в сильно окислительной среде происходит окисление AuCl до $AuCl_3$ хлорноватистой кислотой. При избытке соляной кислоты образуется комплексное соединение $HAuCl_4$:

$$2AuCl_3 + 2HCl \longleftrightarrow 2HAuCl_4.$$

Термодинамическую вероятность протекания процесса окисления золотосодержащих руд, содержащих сульфиды, селениды, теллуриды, в системе хлор–вода можно оценить, рассчитывая стандартные энергии Гиббса реакции. Стандартные энергии Гиббса реакции окисления золотосодержащих минералов, рассчитанные нами, приведены в табл. 2. Термодинамический анализ реакций окисления рассмотренных в табл. 2 золотосодержащих минералов в системе хлоратор–вода показывает, что процесс окисления для них должен быть более глубоким. При этом большая убыль $\Delta_r G^\circ_{298}$ ($\Delta_r G^\circ_{298} < 0$) для перечисленных процессов указывает на возможность их протекания слева направо до конца. Также необходимо рассмотреть особенности окисления сульфидов с участием хлорноватистой кислоты, когда данный процесс протекает в кинетическом режиме в избытке окислителя, в кислой среде.

В качестве примера золотосодержащего минерала можно взять пирит, арсенопирит (FeAsS), халькопирит ($CuFeS_2$), борнит (Cu_5FeS_4). Согласно уравнению

$$2FeS_2 + 3HCl + 3HClO \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2FeCl_3 + 4S^0 + 3H_2O,$$

можно привести схему взаимодействия пирита с хлорноватистой кислотой в солянокислой среде. Вероятно, растворение пирита в солянокислой среде в присутствии окислителя (хлорноватистой кислоты) включает стадию адсорбции молекул окислителя (HClO) на свежей реагирующей поверхности. Для активированной адсорбции кон-

фигурация переходного состояния (активированного комплекса), очевидно, зависит от числа молекул (или атомов) и числа центров адсорбции, участвующих одновременно в одном элементарном акте. Затем происходит образование активированного комплекса и его распад с образованием конечных продуктов по схеме:

$$2FeS_2 + 2HCl + 2HClO \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2FeS_2[2HCl \cdot 2HClO]_{адс},$$

$$2FeS_2[2HCl \cdot 2HClO]_{адс} + HCl + HClO \underset{k_2}{\overset{k_1}{\longleftrightarrow}}$$
$$\longleftrightarrow [2FeS_2 \cdot 3HCl \cdot 3HClO]_{адс},$$

$$[2FeS_2 \cdot 3HCl \cdot 3HClO]_{адс} \xrightarrow{k_3}$$
$$\xrightarrow{k_3} [2FeS_2 \ldots 3HCl \cdot 3HClO]_{акт},$$

$$[2FeS_2 \ldots 3HCl \cdot 3HClO]_{акт} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2FeCl_3 + 4S^0 + 3H_2O.$$

Аналогичную схему процесса окисления арсенопирита с хлорноватистой кислотой в солянокислой среде по уравнению

$$FeAsS + 3HClO \longrightarrow FeCl_3 + S^0 + H_3AsO_3$$

можно представить следующим образом:

$$FeAsS + HClO \longrightarrow FeAsS[HClO]_{адс},$$

$$FeAsS[HClO]_{адс} + HClO \longleftrightarrow FeAsS[2HClO]_{адс},$$

$$FeAsS[2HClO]_{адс} + HClO \longrightarrow FeAsS[3HClO]_{адс},$$

$$FeAsS[HClO]_{алс} \longrightarrow [FeAsS \ldots 3HClO]_{акт},$$

$$[FeAsS \ldots 3HClO]_{адс} \longrightarrow FeCl_3 + S + H_3AsO_3.$$

По аналогии можно рассмотреть схемы окисления халькопирита хлорноватистой кислотой по уравнению:

$$2CuFeS_2 + 5HCl + 5HClO \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2CuCl_2 + 2FeCl_3 + 4S^0 + 5H_2O,$$

$$2CuFeS_2 + 2HClO + 2HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2CuFeS_2[2HClO \cdot 2HCl]_{адс},$$

$$2CuFeS_2[2HClO \cdot 2HCl]_{адс} + HClO + HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2CuFeS_2[3HClO \cdot 3HCl]_{адс}.$$

.....

$$2CuFeS_2[4HClO \cdot 4HCl]_{адс} + HClO + HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2CuFeS_2[5HClO \cdot 5HCl]_{адс},$$

$$2CuFeS_2[5HClO \cdot 5HCl]_{адс} \longleftrightarrow$$
$$\longleftrightarrow [2CuFeS_2 \cdots 5HClO \cdot 5HCl]_{акт}$$

$$[2CuFeS_2 \ldots 5HClO \cdot 5HCl]_{акт} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2CuCl_2 + 2FeCl_3 + 4S^0 + 5H_2O$$

Подобная схема окисления характерна и для борнита.

Таким образом, многообразие приведенных выше схем окисления золота и золотосодержащих минералов хлорноватистой кислотой в солянокислой среде указывает предположительно на наличие ряда промежуточных стадий, протекающих с различной скоростью. Так, в случае окисления золота и золотосодержащих минералов, как подтверждено экспериментально, вначале происходит адсорбция хлорной воды, т.е. хлорноватистой кислоты на свежей реагирующей поверхности золота и золотосодержащих сульфидов, затем (в соответствии с теорией активированного комплекса) – образование активированного комплекса и его распад с образованием различных продуктов реакции. При этом во всех приведенных выше схемах содержится стадия активации, и суммарная скорость процесса (в рамках допущения теории активированного комплекса) определяется скоростями реакций образования адсорбированного комплекса золото–$[HClO \cdot HCl]$ и сульфид–$[HClO \cdot HCl]$ и распада указанных адсорбированных активированных комплексов. При этом соляная кислота выполняет роль активатора, а хлорноватистая кислота – роль окислителя. Это приводит к переходу Au в $HAuCl_4$ через AuCl. В случае сульфидов происходит их окисление хлорноватистой кислотой в присутствии соляной кислоты.

Так, при окислении арсенопирита хлорноватистой кислотой окисляется не только сера, но и мышьяк, в борните изменяется степень окисления не только серы, но и меди от Cu^+ и Cu^{2+}, в случае халькопирита, пирита изменяется степень окисления серы, а также, железа от Fe^{2+} до F^{3+}.

Как показано нами, лимитирующей стадией является реакция распада адсорбированного активированного комплекса, т.е. наиболее медленная стадия – собственно химическая реакция; процесс окисления золота и золотосодержащих сульфидов протекает в кинетическом режиме, т.е. начальная скорость окисления золота не зависит от интенсивности перемешивания (120–195 об/мин) (рис. 1). Процесс окисления золотосодержащих минералов на начальном участке кинетической кривой зависит как от концентрации соляной кислоты, так и от концентрации гипохлорита (рис. 2). С увеличением продолжительности времени рост концентрации соляной кислоты не приводит к заметному изменению удельной скорости, что указывает на эффективность применения кислот в невысоких концентрациях.

Возможность использования гипохлоритов в разбавленной солянокислой среде указывает на

неполный расход хлорсодержащих окислителей для выделения свободного хлора. Поэтому было необходимо количественное определение концентрации выделившегося хлора при взаимодействии окислителей с разбавленной соляной кислотой как в присутствии, так и в отсутствие металлического золота и золотосодержащего сырья. Скорость выделения хлора является важным фактором для успешного проведения окислительного растворения не только самородного золота, но и связанного с сульфидами.

Для проведения данного эксперимента была собрана установка, состоящая из газометра, наполненного инертным газом (аргоном), реакционного сосуда и поглотительных склянок. Опыты проводили в термостатированных условиях при 25.0 ± 0.2°C. Выделившийся во время реакции свободный хлор вытесняли из реакционного сосуда путем продувания аргоном и улавливали в определенные промежутки времени в поглотительных склянках с раствором иодистого калия. После чего хлор определяли иодометрическим методом в присутствии индикатора – крахмала. Раствор поглотительной склянки состоял из 100 мл дистиллированной воды, 30 мл 10%-ного раствора иодистого калия и 6 мл ацетатного буферного раствора с pH 4.5 [20]. При поступлении свободного хлора в поглотительную склянку происходит выделение свободного иода, который титруют 0.1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Экспериментальные данные показали, что суммарная концентрация выделившегося свободного хлора в процентах от теоретического выхода составляет от 23 до 32% в зависимости от природы хлорсодержащих окислителей. Это указывает на возможность двух- или трехкратного использования растворов для полного извлечения золота из новой порции золотосодержащего сырья вследствие замедленного протекания редокс-реакций хлорсодержащих гипохлоритов.

В случае увеличения концентрации HCl и $M(OCl)_n$ количество выделяющейся хлорной воды (соответственно HClO) резко увеличивается, достигая максимума в течение 10 мин, т.е. в этом случае скорость выделения хлора наибольшая [1]. Один из примеров приведен на рис. 3. Такая концентрация хлорной воды достаточна для разрушения кристаллической решетки термодинамически устойчивых сульфидов, селенидов, теллуридов. Тем более, что количество HClO в растворе является избыточным по отношению к золоту и золотосодержащим минералам, вследствие чего увеличивается приток HClO для поверхностной реакции сульфидов с хлорноватистой кислотой.

Конечно, в целом окисление золота, сульфидов, селенидов, теллуридов в системе хлор–вода –

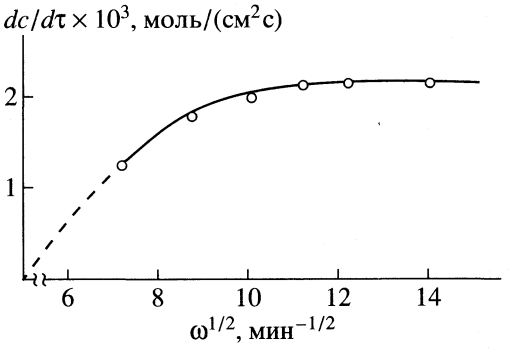


Рис. 1. Зависимость скорости окисления золота от интенсивности перемешивания в 0.07 М растворе $Ca(OCl)_2$ в 1 М HCl.

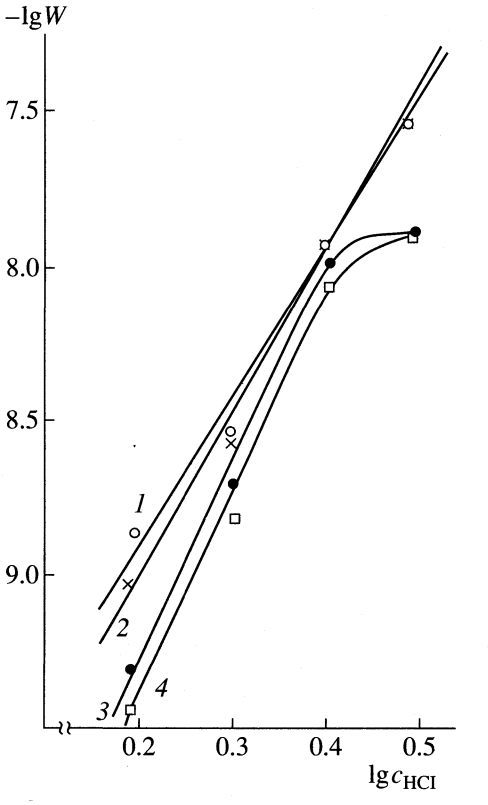


Рис. 2. Зависимости удельной скорости растворения халькопирита от концентрации соляной кислоты при различной продолжительности эксперимента: *1* – 600, *2* – 1200, *3* – 1800, *4* – 3600 с (при постоянной концентрации гипохлоритов).

очень сложный и многостадийный процесс. Необходимо учитывать также возможность спонтанных превращений за счет каталитического действия сульфидов или продуктов реакции или наличия активной формы хлорсодержащего окислителя. Эту трудную задачу легко решить, если стремиться к упрощению исследования кинетики процесса окисления различными средствами.

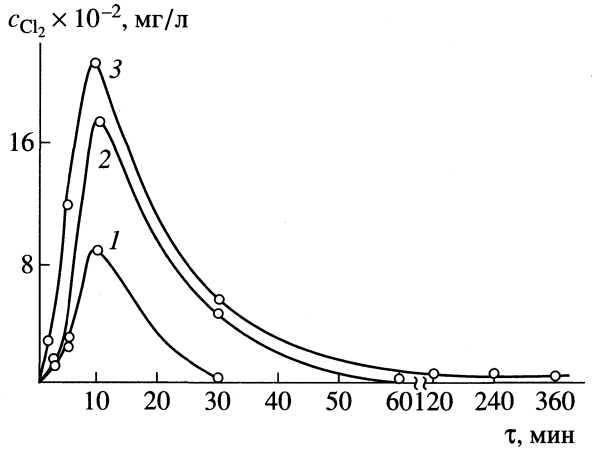


Рис. 3. Кинетика выделения хлора при взаимодействии хлорной извести с соляной кислотой, концентрация $Ca(OCl)_2$: *1* – 0.07, *2* – 0.175, *3* – 0.35 М.

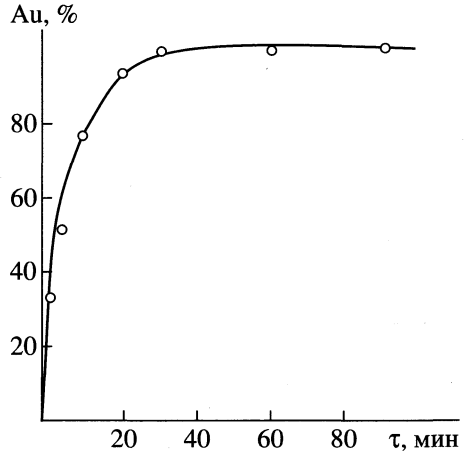


Рис. 4. Кинетические кривые извлечения золота из твердой фазы в 0.07 М раствор хлорной извести в 1 М HCl в зависимости от продолжительности перемешивания. Степень измельчения золота 200 меш, навеска 20 мг.

В данном случае необходимо взять в достаточном избытке HClO, когда кинетически активной является только форма HClO, а концентрации Cl_2 и O_2 незначительны.

Таким образом, для выяснения закономерностей окисления золота и золотосодержащих минералов хлорноватистой кислотой в солянокислой среде вполне достаточен приведенный выше упрощенный вариант, снижающий вероятность одновременного протекания нескольких реакций, возможных в силу каталитических свойств поверхности сульфидов. В системе хлор–вода возможно нахождение различных форм промежуточных продуктов – хлорноватистой кислоты, молекулярного хлора, атомарного кислорода.

В результате исследования скорости суммарного извлечения золота из твердой фазы в раствор на линейных участках кинетических кривых $c = f(t)$, с использованием модельного уравнения формальной кинетики для скорости реакции первого порядка, рассчитаны кажущиеся константы скорости взаимодействия золота с растворами гипохлорита кальция в 1М соляной кислоте (рис. 4, табл. 3). Как видно из табл. 3, постоянство константы скорости в течение опыта указывает, что процесс окисления золота в системе хлор–вода протекает по закономерности реакций первого порядка. Аналогичная кинетическая закономерность при прочих равных условиях наблюдается при окислении золотосодержащих сульфидов в растворах гипохлорита кальция и калия и др. в солянокислой среде (табл. 4).

Методика эксперимента: при исследовании кинетики взаимодействия металлического золота и сульфидов меди, пирита, арсенопирита, галенита с растворами изучаемых реагентов опыты проводили с частицами крупностью 150–200 меш (100–74 мкм) в термостатированном реакционном сосуде (25.0 ± 0.2°C) емкостью 250 мл при скорости перемешивания 125–135 об/мин.

При выборе оптимальных условий растворения золота и золотосодержащих сульфидов (применительно к производственным условиям), а также золотосодержащих руд и концентратов использовали частицы крупностью 200 меш (74 мкм) на соответствующих установках.

Количественная оценка реакционной способности приведенных выше сульфидов проводилась по величинам констант скорости (k), удельной скорости (W) растворения, найденными с учетом изменения поверхности в процессе их растворения с относительно монодисперсными частицами (100–74 мкм). Изменение поверхности растворяемого минерала при использовании монодисперсного материала поддается учету, поскольку имеем дело с относительно усредненными по форме и размеру частицами. Кинетические данные (k, W, E_a), полученные в этих условиях (на начальном линейном восходящем участке кинетической кривой, где нет продуктов реакции), достоверны и позволяют определить различия в скоростях растворения. Чем больше различие в скоростях растворения, тем больше вероятность успешного осуществления данного процесса.

Удельную скорость рассчитывали по уравнению

$$W = \Delta c/(\Delta t s),$$

константу скорости – по уравнению

$$k = (c\sigma/c^{\alpha} s t),$$

где c^{α} – концентрация растворяющего реагента, а α – порядок реакции, c – содержание металла, перешедшего из твердой фазы в раствор (моль/л).

Таким образом, приведенная схема окисления золота и сульфидов золотосодержащих руд правомерна лишь для условий, при которых концентрация реагирующих веществ на поверхности постоянна, когда поверхность как золота, так и сульфидов еще свободна от продуктов реакции, а концентрация активных центров сохраняется почти постоянной.

На основе литературных и собственных исследований можно отметить основные преимущества хлорной воды перед цианидным и другими известными растворителями. Во-первых, золото в хлоридных растворах благороднее, чем в цианистых, соответственно стандартные потенциалы равны (0.945 и –0.543 В). Потенциал процесса

$$Au - 3e + 3OH \longrightarrow Au(OH)_3$$

по Б.И. Пещевицкому [21] равен 0.593 В (отн.в.э.). Во-вторых, растворимость хлора в воде намного выше, чем кислорода, что обеспечивает более высокую скорость растворения золота, чем в случае цианида калия. Именно золото растворяется в растворах цианидов в присутствии растворенного кислорода. Так, по данным [22], максимальная скорость растворения самородного золота в цианистых растворах при 25°С составляет 0.6×10^{-6} г-ат/(см^2 с). В работе [1] в условиях мокрого хлорирования максимальная скорость составляет 1.3×10^{-4} г-ат/(см^2 с). Следовательно, скорость растворения золота в хлорной воде намного выше, чем в растворах цианида калия, благодаря большой скорости разложения гипохлоритов и их высокого окислительного свойства в кислой среде.

В-третьих, повышение скорости растворения золота в кислых растворах объясняется снижением степени гидролиза хлора и увеличением концентрации HClO в молекулярной форме, являющейся более активным окислителем. Роль соляной кислоты сводится к тому, что она не только подавляет гидролиз хлора, но и растворяет пленку AuCl – промежуточного продукта, образующегося на поверхности золота в присутствии HClO, с образованием более прочного комплекса $AuCl_4^-$. Связывая ионы золота в прочный комплекс, ионы хлора резко снижают окислительные потенциалы золота и тем самым создают благоприятные термодинамические предпосылки для их дальнейшего окисления и перевода в форму комплексного иона $AuCl_4^-$. Константа диссоциации этого комплекса

$$AuCl_4^- \longleftrightarrow AuCl^{3+} + 4Cl^-$$

Таблица 3. Кажущаяся константа скорости окисления золота в растворах гипохлорита кальция в 1М растворе соляной кислоты в зависимости от продолжительности опыта (навеска золота 20 мг, степень крупности 150-200 меш)

τ, мин	$k \times 10^3$ с$^{-1}$	τ, мин	$k \times 10^3$ с$^{-1}$
2	3.20 ± 0.31	10	2.60 ± 0.35
5	2.30 ± 0.28	20	2.40 ± 0.25

Таблица 4. Кажущаяся константа скорости окисления ($k \times 10^8$, с$^{-1}$) халькопирита в растворах гипохлорита калия в 2.5 и 3.0 М растворах соляной кислоты в зависимости от продолжительности опыта (навеска халькопирита 50 мг, степень крупности 150-200 меш)

τ, мин	2.5 М	3.0 М
10	1.15 ± 0.11	2.40 ± 0.25
20	1.17 ± 0.10	2.55 ± 0.22
30	1.15 ± 0.12	2.56 ± 0.24
60	1.03 ± 0.14	2.48 ± 0.19

очень незначительна, ($k_{\text{дис}} = 5 \times 10^{-22}$), следовательно, практически все золото в растворе находится в виде аниона $AuCl_4^-$, причем во всей области концентраций соляной кислоты. Система Cl_2–H_2O, содержащая в основном HClO, является не только эффективным окислителем, но и комплексообразующим агентом для золота. Кроме того, стандартные потенциалы хлорной воды значительно электроположительней, чем потенциалы золота.

В-четвертых, основным преимуществом метода мокрого хлорирования по сравнению с цианированием при применении в качестве растворителя окислителя – для технологического извлечения золота из золотосодержащих продуктов, является исключение трудоемкого процесса разрушения цианидов и соответственно очистки сточных вод. При использовании метода хлорирования конечными продуктами являются $HAuCl_4$ и растворы хлоридов щелочных, цветных и редких металлов. Вследствие исключения процесса очистки сточных вод от цианидов предложенный нами технологический способ извлечения золота окажется наиболее экономически выгодным, особенно при комплексном извлечении цветных, редких металлов в присутствии благородных. В-пятых, хлорная вода, полученная методом мокрого хлорирования, намного дешевле, чем цианид калия. Кроме того, легко осуществить аффинаж золота из хлоридных растворов и исключить процесс обезвреживания отработанных растворов.

Все перечисленные преимущества метода мокрого хлорирования перед цианидным подтверж-

дены на практике. Метод мокрого хлорирования может служить надежным методом вскрытия золота, ассоциированного с сульфидами. Следует отметить, что до сих пор вскрытие золота, ассоциированного с сульфидами, осуществлялось в основном дорогостоящими методами: путем обжига либо путем автоклавной переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оспанов Х.К., Сонгина О.А., Рахимжанов П.* // Прикл. и теорет. химия. Алма-Ата, 1971. Вып. 3. С. 73.
2. *Оспанов Х.К., Сонгина О.А., Рахимжанов П.* // Сборник работ по химии. Алма-Ата: КазГУ, 1971. Вып. 1. Ч. 1. С. 66.
3. А.с. 283582СССР. Способ перевода золота в раствор биохроматом калия. / Х.К. Оспанов, Н.И. Тембер. 1970.
4. *Оспанов Х.К., Рахимжанов П.* // Сборник работ по химии. Алма-Ата: КазГУ. 1984. Вып. 8. С. 262.
5. *Оспанов Х.К., Хасенов Е.Ф., Оспанов А.Х.* // Вест. КазГУ. Сер. экол. № 2. С. 21–25.
6. *Оспанов Х.К., Оспанова Г.О., Оспанов А.Х.* Пред. патент № 3779, 16.09.96. Способ выщелачивания благородных металлов из минерального сырья.
7. *Оспанов Х.К., Оспанова Г.О., Оспанов А.Х.* // Экспресс-информация науки Казахстана. 1995. № 2. С. 23.
8. *Зырьянов М.Н.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1992. № 1–2. С. 144.
9. *Зырьянов М.Н., Хлебникова Г.А., Михайлов Б.Н.* // Там же. 1970. № 4. С. 60.
10. *Свистунов В.Н.* // Там же. 1970. № 5. С. 69.
11. *Киндяков Г.С., Котлинский В.М.* // Тр. МИТХТ. 1958. Вып. 7. С. 149, 158.
12. *Михайленко Я.И.* Курс общей и неорганической химии. М.: Высш. школа, 1996. 664 с.
13. *Спицын В.И., Мартыненко Л.И.* Неорганическая химия. М.: Изд-во МГУ, 1991. С. 66.
14. *Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону. / Спр. М.: Изд-во АН СССР. 1962. С. 55, 90, 143.
15. *Прокопчик А.Ю.* // Труды АН Латв. ССР. Сер Б. 1964. № 3. С. 31.
16. *Зеликман А.Н., Лопатина Г.Н., Щербилин В.Б.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 6. С. 109.
17. *Шмидт Р., Свистунов В.Н.* Неформальная кинетика. М.: Мир, 1985. С. 135–137.
18. *Cukier R.J.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 5. P. 2430.
19. *Freeman D.L., Doll J.D.* // Ibid. 1983. V. 78. № 10. P. 6062.
20. *Чистяков Г.К.* Основы санитарного и физико-химического анализа и методики хлорирования воды. М.: Медгиз, 1953. С. 55–60.
21. *Пешевицкий Б.И.* Эффекты процессов замещения в комплексных соединениях золота и платины: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск, 1969. 32 с.
22. *Каковский И.А., Поташников Ю.М.* Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975. С. 51.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1497–1501

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.183.12:678.027.5

О СОСТОЯНИИ ВОДЫ В ЧАСТИЧНО ИМИДИЗИРОВАННЫХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТНЫХ МЕМБРАНАХ

© 2000 г. В. В. Котов*, О. В. Дьяконова*, В. Ф. Селеменев, В. С. Воищев***

**Воронежский государственный агроуниверситет*

***Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 29.04.99 г.

Исследованы особенности состояния воды в ароматических полиамидокислотных (ПАК) мембранах с различной степенью имидизации. Методами гравиметрии и ИК-спектроскопии установлено, что увеличение степени имидизации способствует дегидратации мембран. Показано относительно равномерное распределение воды между элементами структуры ПАК-мембран при малых степенях имидизации и преобладание количества разупорядоченной воды в высокоимидизированных мембранах.

Одно из направлений в области мембранной науки и технологии, активно развиваемых в последнее время – синтез и исследование свойств гомогенных гетероцепных ионообменных мембран [1–4]. Характерной особенностью этих материалов является относительно низкое влагосодержание, обусловливающее ряд специфических свойств, главным из которых представляется повышенная селективность к однозарядным ионам. Наличие у мембран такого свойства во многом решает проблемы, возникающие при электродиализе многокомпонентных смесей, для преодоления которых применяемые промышленные ионообменные мембраны требуют дополнительных приемов модифицирования [5]. Ранее нами [4] методом поликонденсации ароматической полиамидокислоты (ПАК) при различных температурах были получены тонкие карбоксилсодержащие пленки, обладающие свойствами ионообменных мембран. Особенность этих пленок заключалась в уменьшении предельной набухаемости и резком увеличении значения коэффициентов разделения однозарядный ион–двухзарядный ион с повышением степени имидизации исходного полимера.

Цель настоящей работы – изучение особенностей состояния воды в ПАК-мембранах как фактора, определяющего их транспортные характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов ПАК-мембран путем двухступенчатой термической обработки раствора сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом в диметилформамиде и определение их физико-химических характеристик проводили по методике, описанной в работе [4]. Температуры второй ступени синтеза лежали в пределах 383–573 K. Степень имидизации ПАК, представляющая собой отношение разности обменной емкости исходной ПАК и мембраны, полученной при заданной температуре, к исходной, увеличивалась с повышением температуры синтеза и изменялась в пределах 10.6–99.9%. Коэффициент влагоемкости K_z (моль H_2O/элементарное звено) рассчитывали из данных по общему влагосодержанию мембран $W(\%)$, определенному гравиметрически, согласно уравнению

$$K_z = WM_z/(100 - W) \times 18,$$

где M_z и 18 – соответственно молекулярная масса элементарного звена мембран и воды.

Перевод мембран из исходной водородной в солевые формы проводили обработкой 0.01 M растворами гидроксидов натрия или кальция. При проведении ИК-спектроскопических исследований образцы мембран высушивали при 313 K, а затем на приборе "Спекорд" в интервале 3700–2400 $см^{-1}$ снимали их спектры поглощения [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В отличие от типичных ионообменников с гидрофобной матрицей, где вода концентрируется вблизи фиксированных ионов и в межгелевых промежутках, исследуемые мембраны содержат также способные гидратироваться полярные группировки (карбонильные, имидные и эфирные фрагменты). Поэтому представляет интерес связать данные по общему влагосодержанию ПАК-мембран с вероятностью перераспределения воды между структурными элементами полимера. В связи с этим при обсуждении результатов целесообразно использовать значение коэффициента влагоемкости как количества молекул во-

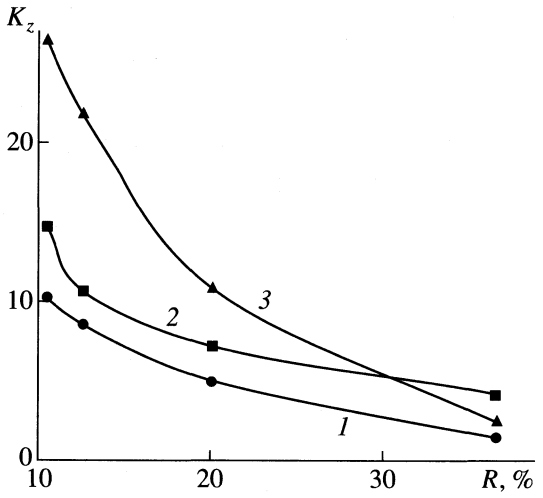


Рис. 1. Зависимости коэффициента влагоемкости (K_z, моль H_2O/элементарное звено) от степени имидизации ПАК-мембран. Ионные формы мембран: *1* – водородная, *2* – натриевая, *3* – кальциевая.

ды, приходящегося на элементарное звено полимера. Подобный подход использован при исследовании свойств полиамидных мембран [1, 2].

На рис. 1 показаны зависимости K_z мембран в различных ионных формах от степени имидизации ПАК. Для мембран с относительно низкой степенью имидизации этот показатель снижается в ряду противоионов: $Ca^{2+} > Na^+ > H^+$, что соответствует ряду их чисел гидратации в растворе [7]. Однако с повышением степени имидизации данный ряд обращается в последовательность: $Na^+ > Ca^{2+} > H^+$. Это связано с тем, что повышение температуры синтеза способствует усадке образующегося полимера, в результате чего образуются узкие каналы, препятствующие проникновению в мембрану сильно гидратированных ионов кальция. По-видимому, обмен иона водорода на кальций проходит только в участках мембраны, содержащих относительно широкие проводящие каналы. Обращает на себя также внимание резкое снижение величины K_z с ростом степени имидизации, связанное с отмеченными выше особенностями формирования структуры мембран.

Перераспределение воды между отдельными группировками в элементарном звене исследовано методом ИК-спектроскопии. Ход изменения спектральных кривых (рис. 2) в области, характеризующей состояние воды (3700–2400 $см^{-1}$) свидетельствует об усилении процесса дегидратации с повышением температуры синтеза, а следовательно, и степени имидизации ПАК-мембран, что согласуется с данными по их влагосодержанию. Кроме того, имеет место ряд эффектов, указывающих на специфические взаимодействия молекул воды с полярными группировками мембран [8]. В коротковолновой области спектров проявляются максимумы, характерные для ассоциатов вода–вода с разупорядоченной структурой (с одной-двумя Н-связями на молекулу воды – 3627, 3527, 3467 $см^{-1}$). Частичная дегидратация является одной из причин образования меж- и внутримолекулярных Н-связей, что следует из проявления максимумов в области 3328 $см^{-1}$ (H_2O...HN<), 2267 $см^{-1}$ (OH_2...O=C< в карбонильных и карбоксильных группах) и 2491 $см^{-1}$ (–COOH...H_2O...>NH). Обращает на себя внимание сдвиг максимума 2491 $см^{-1}$ к 2440 $см^{-1}$ с повышением степени имидизации, что объясняется уменьшением количества воды между карбоксильной и иминогруппой и ростом числа ассоциатов иминогруппа–карбоксильная группа.

Для расчета параметров водородной связи были взяты зависимости, основанные на использовании характеристической частоты, соответствующей полностью разупорядоченной воде ν_{OH}^0 (3575 $см^{-1}$), и значений смещений характеристических частот максимумов $\Delta\nu$ [9–11], позволяющие рассчитать ее энергию (E_H) [9], энтальпию образования (ΔH) [10], а также длины водородных мостиков водород–кислород ($R_{O...O}$) и водород–азот ($R_{N...O}$) [11] (таблица).

Энергия Н-связей в коротковолновой области ниже характерной для структуры "свободной" воды (~20 кДж/моль), а в длинноволновой – выше. Принимая, что энергия Н-связи представляет собой энергию Гиббса образования водородной связи, мы рассчитали изменение энтропии (ΔS), которое для области "разупорядоченной" воды близко к изменению энтропии замерзания воды (22 Дж/(К моль)). Значения ΔS для структур мембран в области 3300–2400 $см^{-1}$ свидетельствуют о разупорядоченности в структурных составляющих мембран, в том числе и гидратных. При этом с ростом степени имидизации полимера, а следовательно, с уменьшением коэффициента влагоемкости (рис. 1), эффект проявляется более ярко. Это связано с тем, что появление имидных группировок приводит к конформационным изменениям в структуре полимерной матрицы, тем большим, чем выше температура синтеза [12], а также с разупорядочиванием структуры воды вблизи имидных, карбонильных и карбоксильных группировок. Оставшаяся вода ориентируется с $–COO^-$-группами (пик 3167 $см^{-1}$) и с амидной заряженной группировкой (пики 3276 и 2667 $см^{-1}$). Последнее приводит к образованию шестичленных циклов, в которые входит вода с двумя ассоциированными водородными связями (максимумы 3627, 3567, 3467 $см^{-1}$) [11].

По величинам интенсивностей максимумов для отмеченных структур было рассчитано распределение воды с различной связанностью в

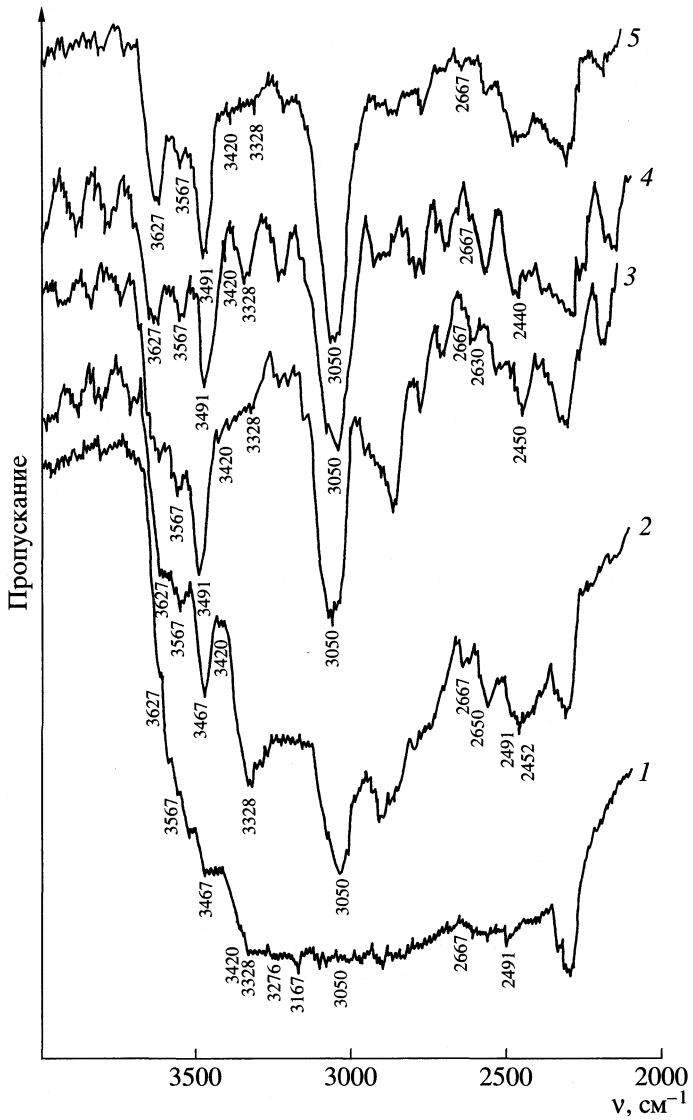


Рис. 2. ИК-спектры ПАК-мембран в водородной форме при различной степени имидизации (R, %): *1* – 17.8, *2* – 36.6, *3* – 70.9, *4* – 90.0, *5* – 99.8.

мембранах. Расчет интенсивностей характеристических максимумов проводили методом базовой линии [8] по отношению их интенсивности (h_i) к интенсивности хорошо проявляющегося на спектрограммах максимума 3050 $см^{-1}$ (h_0), характерного для валентных колебаний C–H-групп в бензольных циклах [8]. Затем определяли процентное содержание воды (C_i) соответствующее i-му максимуму, по формуле

$$C_i = \frac{h_i/h_0}{\sum_{i=1}^{n} h_i/h_0} \times 100\%.$$

Зависимости C_i от степени имидизации ПАК-мембран показаны на рис. 3. Все кривые можно разделить на две группы – убывающие и возрастающие с повышением степени имидизации. Первая группа кривых соответствует области водородных связей, таких как свободная вода набухания (3420 $см^{-1}$) и вода гидратных оболочек у имино- (3328 $см^{-1}$) и карбоксильных (2667 $см^{-1}$) групп. Уменьшение содержания как свободной, так и гидратной воды связано с дегидратацией мембран, тем большей, чем выше температура синтеза и степень имидизации. Особенно сильно этот эффект проявляется при 2667 $см^{-1}$ ($OH_2 \ldots O{=}C<$ в карбоксильных и карбонильных группах).

Вторая группа кривых соответствует воде с разупорядоченной структурой (максимумы 3627, 3567, 3467 $см^{-1}$). Увеличение ее содержания связа-

Параметры водородного мостика в ПАК-мембранах в H^+ - форме (T_c – температура синтеза)

T_c, K	ν, $см^{-1}$	Δν, $см^{-1}$	$-E_н$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	$R_{O...O}$, Å	$R_{N...O}$, Å	ΔS, Дж/(К моль)
393	3627	48	3.4	9.4	2.83	–	–20.1
	3567	108	7.7	14.1	2.82	–	–21.5
	3467	208	14.8	19.6	2.79	–	–16.1
	3420	255	18.2	21.7	2.78	–	–11.7
	3328	347	24.7	25.3	2.76	2.58	–4.0
	3276	399	28.4	27.1	2.75	–	4.4
	3167	508	36.2	30.6	2.72	–	18.8
	2667	1008	71.8	43.1	2.61	–	96.3
	2491	1184	84.3	46.7	2.57	1.05	126.2
423	2650	1025	73.0	43.5	2.61	–	99.0
	2452	1223	87.1	47.5	2.56	0.98	132.9
473	2630	1045	74.4	43.9	2.60	–	102.3
	2450	1225	87.2	47.5	2.56	0.97	133.2
523	2440	1235	87.9	47.7	2.56	0.96	134.9

но с повышением степени имидизации, сопровождаемым вытеснением молекул воды из гидратных оболочек имино- и карбоксильных групп, что подтверждается уменьшением содержания воды, соответствующей этим группам (максимумы 3328 и 2667 $см^{-1}$).

Обращает на себя внимание, что при относительно невысоких степенях имидизации какого-либо значительного преимущества по величине не имеет ни один из видов воды. Это указывает на то, что молекулы воды не образуют структурированные оболочки только вблизи фиксированных ионов, как в мембранах на основе обычных ионообменников [8]. В ПАК-мембранах молекулы воды перераспределены между фрагментами полимера и выполняют роль "смазки" при миграции ионов, что характерно также для ионообменных мембран на основе полиамидов [1, 2]. Интересно, что к иминогруппам относится большее количество воды, чем к карбоксильным и карбонильным группам. Расчет показывает, что это соотношение составляет от 1.5 до 2.6. Имея в виду, что элементарное звено ПАК-мембраны содержит два атома азота и четыре карбонильные группы, можно констатировать, что в водородной форме данных мембран иминогруппа гидратирована значительно больше, чем карбоксильная и карбонильная. Это подтверждается также соотношением длины водородных мостиков $R_{O...O} > R_{N...O}$ (таблица), что свидетельствует о более тесной связи иминогрупп с гидратной водой.

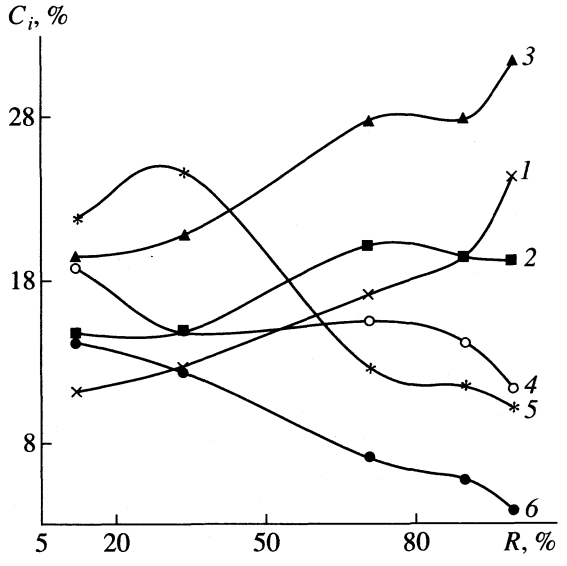


Рис. 3. Зависимости относительного распределения воды (C_i, %) в ПАК-мембранах в водородной форме от степени имидизации (R, %). Характеристическая частота максимумов ν: *1* – 3627, *2* – 3567, *3* – 3467, *4* – 3420, *5* – 3328, *6* – 2667 $см^{-1}$.

Выявленные закономерности указывают на довольно равномерное распределение воды между элементами структуры ПАК-мембран при относительно низком влагосодержании. Исходя из полученных данных, можно прогнозировать невысокие транспортные характеристики мембран, но повышенную селективность их к малогидратированным однозарядным ионам при электромембранном разделении сложных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кирш Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А., Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2312.
2. *Кирш Ю.Э., Семина Н.В., Януль Н.А. и др.* // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 1. С. 11.
3. *Комкова Е.Н.* Влияние условий синтеза и применения ионообменных мембран на их физико-химические свойства: Дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 1998. 162 с.
4. *Дьяконова О.В., Котов В.В., Селеменев В.Ф., Вощев В.С.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1275.
5. *Котов В.В.* Мембранное разделение смесей органических и неорганических электролитов. Дис. ... докт. хим. наук. Воронеж: Воронежский с.-х. ин-т, 1989. 421 с.
6. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярные взаимодействия. М.: Мир, 1972. С. 41–45; 220–224.
7. *Эрдеи-Груз Т.* Явление переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. С. 224.
8. *Углянская В.А., Чикин Т.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Г.А.* Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд. ВГУ, 1989. 208 с.
9. *Карякин А.В., Кривенцова Г.А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 174 с.
10. *Иогансен А.В.* Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородной связи. М.: Наука, 1981. С. 111.
11. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь / Под ред. В.М. Чулановского. М.: Мир, 1964. 462 с.
12. *Бюллер К.У.* Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. С. 585–717.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1502–1505

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 536.2+532.7

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОЙ КОНВЕКЦИИ МЕТОДОМ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2000 г. С. П. Самохин*, Д. В. Вайсов**,
Г. И. Пожарская*, С. А. Ермаков**, А. А. Ермаков**

*Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург
**Уральский государственный технический университет (УГТУ–УПИ), Екатеринбург

Поступила в редакцию 18.05.99 г.

Проведено экспериментальное исследование спонтанной межфазной конвекции в системе уксусная кислота–гептан–вода методом корреляционной спектроскопии. Изучены молекулярно-кинетические характеристики системы, интенсивность и время массопереноса. Определены коэффициент диффузии и вязкость в процессе межфазной конвекции и в стабильном состоянии.

Гидродинамическая неустойчивость поверхности раздела фаз в двухфазных системах, обусловленная градиентами межфазного натяжения при тепло-массопереносе между фазами, сопровождается возникающей на поверхности самопроизвольной межфазной конвекцией (СМК) [1]. Переход от устойчивого диффузионного режима массопереноса к режиму СМК происходит при критических числах Марангони, характеризующих соотношения поверхностных и диссипативных сил:

$$\mathrm{Ma} = (\partial\sigma/\partial c)cDL/\eta, \qquad (1)$$

где η – вязкость, D – коэффициент диффузии, $(\partial\sigma/\partial c)$ – поверхностная активность, c – концентрация переносимого вещества, L – характерный линейный размер.

Обычно при определении критических чисел Марангони (экспериментальным или расчетным путем) используют значения коэффициентов диффузии и вязкости, найденные в стационарных условиях. Поэтому представляет интерес изучение молекулярно-кинетических характеристик растворов в процессе межфазной конвекции. Это позволяет выявить особенности их поведения в условиях гидродинамической неустойчивости.

Цель данной работы – экспериментальное исследование массопереноса слабых поверхностно-активных веществ (ПАВ) в системе жидкость–жидкость в условиях диффузионно-конвективного режима и СМК методом корреляционной спектроскопии. Изучены светорассеяние, коэффициент диффузии и вязкость жидкой системы, интенсивность и время массопереноса.

Использована установка, описанная в [2]. Это корреляционный спектрометр, в котором измеряются интенсивность и корреляционная функция рассеянного света на флуктуациях концентрации либо на частицах. Источником монохроматического излучения служит гелий-неоновый лазер ЛГ-79 (длина волны излучения 632.8 нм). Изучаемые объекты помещаются в термостатированную цилиндрическую ячейку Льюиса. Рассеянный исследуемой средой свет под углом θ принимается фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79. Импульсы с ФЭУ после обработки в усилителе-дискриминаторе поступают в коррелятор, где измеряется корреляционная функция. В установке используется четырехбитовый 64-канальный коррелятор К2-64. Интерфейсный блок коррелятора обеспечивает сопряжение выходного буфера и канала ЭВМ (IBM-PC 386), что позволяет устанавливать с помощью компьютера необходимые режимы работы коррелятора, выводить информацию на дисплей, производить автоматическую обработку результатов.

Интенсивность светорассеяния I пропорциональна числу рассеивающих частиц. Корреляционную функцию аппроксимировали экспоненциальным выражением [3]

$$g(t) = C + A\exp(-2t/t_{\mathrm{cor}}) \qquad (2)$$

и получали время корреляции t_{cor}. Корреляционную функцию копили до тех пор, пока время корреляции не становилось постоянным. По времени корреляции рассчитывали коэффициент диффузии D [2]

$$D = 1/(q^2 t_{\mathrm{cor}}), \qquad (3)$$

где q – волновой вектор. По коэффициенту диффузии, используя формулу Эйнштейна, рассчитывали вязкость раствора η при измерении светорассеяния на частицах известного размера r

$$\eta = kT/(6\pi Dr), \qquad (4)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура.

Интенсивность H и время массопереноса t_M при межфазной конвекции определяли интерференционным методом. Для этого фотодиодом регистрировали интерференционную картину, возникающую при прохождении светового пучка через жидкость, в которой возникали конвективные потоки. Конвективные потоки вызывают значительные градиенты показателя преломления и приводят к колебаниям проходящего пучка и связанной с ним интерференционной картины. Вследствие этого сигнал с фотодиода представляет собой серию пиков, частота которых пропорциональна интенсивности массопереноса H, представляющей общее число пиков за 1 мин.

Исследовали систему гептан–уксусная кислота–вода. Компоненты очищали перегонкой и фильтрацией. Самопроизвольная межфазная конвекция в этой системе изучалась в [4]. СМК наблюдается при переносе уксусной кислоты из раствора уксусная кислота + гептан (раствор 1) в воду при начальной молярной концентрации уксусной кислоты c_0 = 0.3–3.0 М. Идентификацию режимов массопереноса осуществляли кинетическим методом [5]. Использовали растворы с концентрацией c_0 = 0.6 и 0.1 М. Опыты проводили в термостатированной цилиндрической ячейке Льюиса при 25°C. Для создания массопереноса на воду осторожно наслаивали раствор 1. Получали двухфазную систему с плоской межфазной поверхностью раздела. Для концентрации уксусной кислоты c_0 = 0.6 М наблюдается режим СМК. С момента наслаивания уксусная кислота переходит в воду, и сразу возникает самопроизвольная межфазная конвекция. Процесс СМК сменяется диффузионным режимом массопереноса, который заканчивается при достижении системой равновесного значения концентрации уксусной кислоты в гептане. По измеренным в процессе массопереноса кинетическим зависимостям $c(t)$ рассчитывали коэффициент массопереноса $K_M = (dc/dt)/(s\Delta c)$, где dc/dt – скорость массопереноса, s – удельная межфазная поверхность; $\Delta c = c - c^*$ – движущая сила процесса, c^* – равновесная концентрация. На графике $K_M(t)$ (рис. 1) нелинейный участок соответствует режиму СМК, горизонтальный участок – диффузионному режиму. Точка перехода характеризует время окончания СМК (t_M = 20 мин). При проведении опытов с раствором 1 с c_0 = 0.1 М наблюдался диффузионный режим в течение всего массопереноса. Коэффициент массопереноса K_M практически не менялся.

Исследования методом корреляционной спектроскопии проводили в идентичных условиях. Измеряли интенсивность светорассеяния и корреляционную функцию под углом рассеяния θ = 120°. Первоначально предполагали измерить светорассеяние I на флуктуациях концентрации в верхней

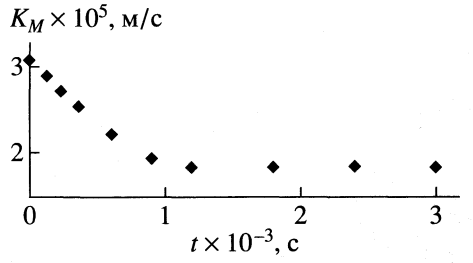


Рис. 1. Коэффициент массопереноса в процессе СМК.

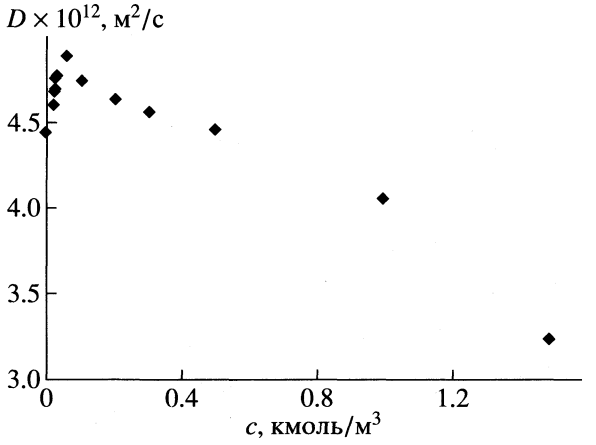


Рис. 2. Коэффициент диффузии в зависимости от концентрации уксусной кислоты.

и нижней фазах в процессе массопереноса для различных начальных концентраций уксусной кислоты. Но рассеяние на флуктуациях оказалось очень малым, независимо от концентрации уксусной кислоты. Режим СМК не вызывает существенных флуктуаций концентрации в фазах. Наблюдаемый сигнал оказывается вблизи порога чувствительности установки. Поэтому опыт поставили следующим образом. Вводили в воду частицы латекса с высокой степенью монодисперсности (радиус $r = 5 \times 10^{-8}$ м), которые хорошо рассеивают свет. Частицы не взаимодействовали с компонентами, не влияли на процесс, не участвовали в массопереносе. По данным измерений интенсивности светорассеяния I на частицах латекса получали информацию о рассеивающей среде. По времени корреляции t_{cor} рассчитывали коэффициент диффузии латексных частиц и вязкость растворов по формулам (3) и (4).

Сначала проводили измерения в воде с латексом и растворе воды с уксусной кислотой и с латексом. Измеряли концентрационную зависимость коэффициента диффузии $D(c)$ латексных частиц (рис. 2). При малой добавке уксусной кислоты в воду наблюдается небольшой пик коэффициента диффузии и при дальнейшем увеличении концентрации c монотонное уменьшение D.

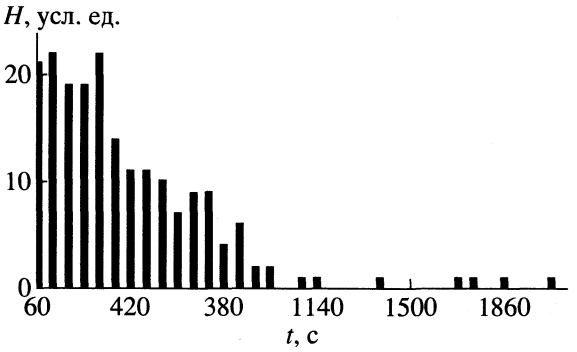


Рис. 3. Интенсивность массопереноса в процессе СМК.

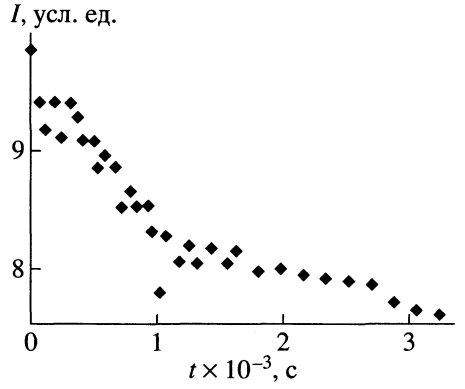


Рис. 4. Интенсивность светорассеяния в процессе СМК.

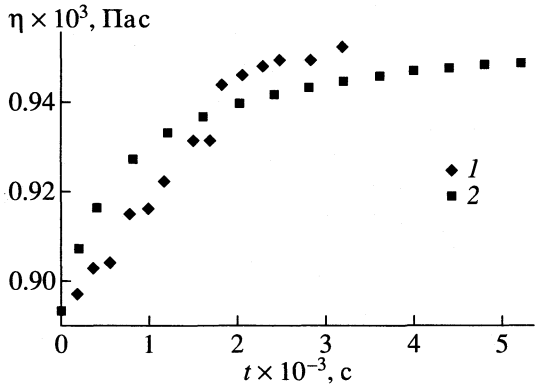


Рис. 5. Вязкости η_D (*1*) и η_c (*2*) в процессе СМК.

Пик в концентрационной зависимости, по-видимому, связан с небольшим изменением размера частиц латекса. Концентрационную зависимость вязкости раствора уксусная кислота–вода в стабильных условиях измеряли вискозиметром ВПЖ-2. Для расчета вязкости по данным коэффициента диффузии использовали соотношение (4), приведенное к виду $\eta = \eta_0 D_0/D$, где η_0 и D_0 – значения коэффициента вязкости [6] и измеренного коэффициента диффузии соответственно при нулевой концентрации уксусной кислоты. Сравнивая полученные двумя методами зависимости от вязкости, оценивали изменение размера латексных частиц. Полученные данные использовали при определении вязкости раствора в нестационарных условиях в процессе межфазной конвекции.

По методике, описанной выше, создавали массоперенос в системе вода + латекс–уксусная кислота + гептан (c_0 = 0.6 и 0.1 М). За начало отсчета принимали время начала наслаивания. В ходе массопереноса измеряли временны́е зависимости *H*, *I*, *D*. Измерения проводили в нижней фазе (вода–уксусная кислота). В системе с c_0 = 0.6 М изучали поведение этих величин в процессе СМК и после нее. В условиях СМК колебания проходящего светового пучка сильны, что объясняется высокой интенсивностью массопереноса в этом режиме (рис. 3). Интенсивность светорассеяния резко падает в результате интенсивного разбавления раствора латекса уксусной кислотой в режиме СМК (рис. 4). После окончания конвекции и установления диффузионного режима колебания проходящего луча остаются на уровне "шума", интенсивность светорассеяния изменяется незначительно. Время t_M = 20 мин, определенное из светорассеяния и интерференционным методом, согласуется полученным кинетическим методом. Коэффициент диффузии интенсивно изменяется в режиме СМК и затем медленно падает. По коэффициенту диффузии находили вязкость $\eta_D(t)$ в процессе СМК, учитывая изменение радиуса частиц латекса. Кроме того, по измеренным в процессе массопереноса кинетическим зависимостям $c(t)$ и по концентрационной зависимости $\eta(c)$ рассчитывали вязкость $\eta_c(t)$. Зависимости $\eta_D(t)$ и $\eta_c(t)$ приведены на рис. 5. Анализируя полученные $\eta_D(t)$ и $\eta_c(t)$, можно сделать вывод, что они согласуются в пределах ошибки 2%.

Исследование поведения величин *H*, *I*, *D*, η во время массопереноса без осуществления режима СМК (c_0 = 0.1 М) показало полную аналогию диффузионному режиму, установившемся в первом случае для $t > t_M$.

Таким образом, метод корреляционной спектроскопии можно рассматривать как альтернативный метод обнаружения СМК в сильнонеравновесных системах, примером которой является система, рассмотренная выше. Данный метод незаменим при обнаружении СМК в системах, в которых аналитическое определение концентрации переносимого вещества методически или технически затруднительно (экстракция радиоактивных элементов).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-02-16231).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкостная экстракция. Современное состояние. Последние достижения в области жидкостной экстракции / Под ред. К. Хансона. М.: Химия, 1974. С. 448.
2. *Самохин С.П., Пожарская Г.И., Лаптева О.М.* // Неравновесные фазовые переходы и теплофизические свойства веществ. Екатеринбург, 1996. С. 119–123.
3. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов / Под ред. Г. Камминса, Э. Пайка. М.: Мир, 1978. С. 583.
4. *Коньшин Ю.А.* Исследование влияния основных физико-химических параметров экстракционных систем на интенсивность самопроизвольной поверхностной конвекции: Дис. … канд. хим. наук. Уральский гос. техн. ун-т, 1985. С. 214.
5. *Ермаков А.А., Данилов В.А., Коньшин Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 65. № 1. С. 223.
6. Справочник химика. Т. 3. Л.: Химия, 1964. С. 719.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1506–1512

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 533.15

ОСОБЕННОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ХЛОРИДА АММОНИЯ ПРИ ВСТРЕЧНОЙ ДИФФУЗИИ NH_3 И HCl В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2000 г. В. Н. Горшенев*, Ю. А. Ершов**

*Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

**Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова

Поступила в редакцию 03.06.99 г.

Разработана методика исследования кинетики формирования пространственного распределения твердого продукта, образующегося при встречной диффузии газообразных реагентов. Изучена реакция осаждения NH_4Cl при встречной диффузии газообразных NH_3 и HCl, протекающая с образованием пространственно разделенных зон осадка. Полученные экспериментальные результаты интерпретированы с позиций существования критической концентрации продукта реакции, характеризующей метастабильное состояние продукта в области осаждения.

Научный и практический интерес к исследованиям закономерностей пространственных распределений продуктов реакций, возникающих при встречной диффузии реагентов в настоящее время не ослабевает [1, 2]. Это связано как с уникальностью явления Лизеганга, которое наблюдается в различных физико-химических и технологических процессах [3–6], так и с поиском его научно-технических приложений, в частности, в материаловедении [7, 8].

Образование пространственно разделенных зон твердого продукта, возникающих в стеклянных трубках при встречной диффузии газообразных реагентов, наблюдали еще в начале нашего столетия [9]. Изучение таких процессов было стимулировано открытием пространственно периодического выпадения продуктов реакции в жидкой фазе. Объяснение этому явлению было дано Оствальдом на основе гипотезы о существовании метастабильной границы пересыщенного состояния раствора [10]. Анализ работ [11–16] показывает, что изучение периодического осаждения из газовой фазы имеет качественный характер, основанный на визуальном наблюдении.

Следует отметить, что количественное изучение осаждения из газовой фазы затруднено сложностью явления, которое определяется целым комплексом процессов и, прежде всего, диффузией реагентов и химическими реакциями между ними. Кроме того, трудно учесть или исключить ряд факторов, например, роль водяных паров и возникновение температурных градиентов при осаждении.

Цель работы – создание методики, позволяющей количественно регистрировать кинетику формирования пространственного распределения твердого продукта, образующегося при встречной диффузии газообразных реагентов. Для исследования выбрана реакция осаждения NH_4Cl при встречной диффузии газообразных NH_3 и HCl, протекающая с образованием пространственно разделенных зон осадка. Полученные экспериментальные результаты интерпретируются с позиций существования критической концентрации продукта реакции, характеризующей метастабильное состояние продукта в области осаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сосуды *1*, *2* объемом 400 мл (рис. 1) частично заполняли водным раствором аммиака и соляной кислоты заданной концентрации. Парциальные давления NH_3 и HCl над растворами рассчитывали по данным [17]. Положение стеклянной реакционной трубки *3* в сосудах с реагентами фиксировали так, чтобы трубка находилась выше уровня поверхности растворов на ~5 мм. В экспериментах использовали трубки длиной от 500 до 800 мм с внутренним диаметром от 0.9 до 1.0 мм. Время диффузии реагентов отсчитывали от момента соединения сосудов трубкой.

При встречной диффузии NH_3 и HCl протекает реакция с образованием NH_4Cl. Хлорид аммония осаждается на внутренней поверхности трубки в виде белого осадка. При определенных условиях осаждение происходит в виде пространственно разделенных зон. Количественное изучение осаждения при такой постановке эксперимента осуществляли с помощью сканирующей установки для регистрации зон твердой фазы (*4–7*, рис. 1). Установка позволяет вести запись распределения NH_4Cl по длине трубки через определенные про-

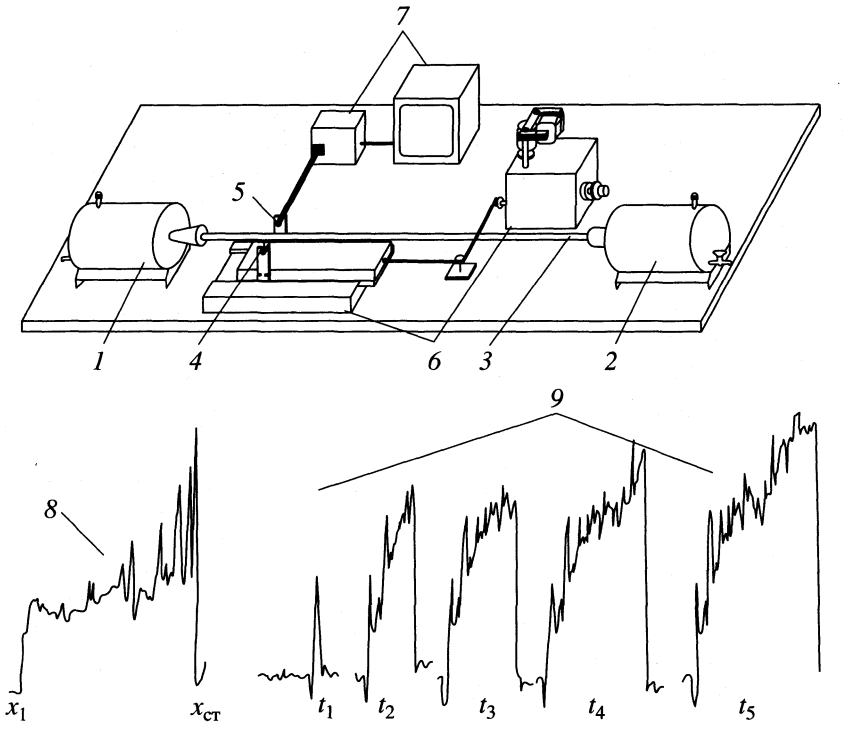


Рис. 1. Установка для регистрации распределения NH_4Cl при встречной диффузии NH_3 и HCl; *1*, *2* – сосуды с растворами реагентов; *3* – стеклянная реакционная трубка; *4* – источник света; *5* – фотоэлемент; *6* – устройство перемещения подвижной каретки относительно реакционной трубки; *7* – аппаратура для записи распределения NH_4Cl по сигналу фотоэлемента; *8* – пример распределения NH_4Cl в трубке длиной L = 70 см, диаметром 1 мм в течение 3 ч (плотности растворов NH_4OH и HCl в сосудах (*1*, *2*) составляли 0.951 и 1.174 при 18°C); *9* – распределения NH_4Cl в трубке L = 50 см в течение времени при соотношении парциальных давлений (мм рт. ст.) реагентов сосудах 1 и 2, равном 225/80; t_1 = 469 с, t_2 = 740 с, t_3 = 867 с, t_4 = 1002 с, t_5 = 1175 с; протяженность участков осаждения Δx = 4, 17, 25, 36, 46 мм соответственно.

межутки времени. При перемещении вдоль трубки каретки, с которой жестко связаны источник света и фотоэлемент, на самописце фиксируется уменьшение интенсивности светового потока в областях осаждения NH_4Cl.

При визуальном методе наблюдения за образованием первой зоны твердой фазы существует неопределенность в регистрации времени возникновения этой зоны. Неопределенность связана с тем, что вначале при взаимодействии потоков аммиака и хлорида водорода образуется облачко хлорида аммония, которое затем расширяется в пределах от 1 до 5 мм в течение 30–60 с до момента резкого заметного осаждения. Повторение эксперимента при фиксировании параметров, влияющих на величины (x_1, t_1), позволяло уточнять измеряемые величины.

В качестве исходных растворов были выбраны 35%-ный раствор HCl (плотность раствора 1.174 ± 0.001) и 11.7%-ный раствор аммиака (плотность раствора 0.951 ± 0.001). Соответствующие парциальные давления реагентов составляли p_{HCl} = 80 мм рт. ст. и p_{NH_3} = 100 мм рт. ст. При таком соотношении парциальных давлений реагентов в трубке длиной L = 50 см с внутренним диаметром 1 мм и на расстоянии x_1 = 293 мм от сосуда с раствором аммиака через 6 мин видно едва заметное образование "тумана" NH_4Cl, который к седьмой минуте формируется в более плотный участок осаждения с координатой x_1 = 291 мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что общей закономерностью распределений твердой фазы при непрерывном поступлении NH_3 и HCl в реакционную трубку является возникновение первой зоны с координатами (x_1, t_1). Далее фронт осаждения NH_4Cl перемещается до установления стационарной границы осаждения с координатой $x_{ст}$. В промежутке между первой и стационарной зонами наблюдают полосы NH_4Cl, расстояние между которыми уменьшается по мере приближения к стационарной границе осаждения.

На рис. 1 представлены характерные денситограммы распределений NH_4Cl при рассматриваемой постановке эксперимента. Образование пространственно разделенных зон твердой фазы NH_4Cl, с точки зрения гипотезы Оствальда о существовании метастабильной границы пересы-

щенного состояния растворов для реакции, протекающей в газовой фазе, можно в упрощенной форме представить следующим образом. В области встречи потоков реагентов протекает химическая реакция NH_3(г) + HCl(г) ⟶ NH_4Cl ⟶ NH_4Cl(кр). Известно [18, 19], что образование твердой фазы можно разделить на две стадии.

Первоначально на стадии зарождения частиц новой фазы в результате ступенчатого процесса образуется агрегат – критический зародыш NH_4Cl(кр), размеры которого определяются степенью пересыщения продукта реакции:

$$\Delta c = [NH_4Cl] - [NH_4Cl]_p,$$

где $[NH_4Cl]$ – концентрация продукта реакции в области осаждения, $[NH_4Cl]_p$ – равновесная концентрация этого продукта.

На второй стадии образования твердой фазы, когда можно считать, что рост каждого зародыша не зависит от поведения остальных зародышей, величина Δc становится малой, и флуктуационного возникновения новых зародышей не происходит. На этой стадии наблюдается рост частиц NH_4Cl, и возникает зона твердой фазы. Формирование этой зоны, резко отличающейся от соседних участков массой образующихся кристаллов, можно определить как возникновение структуры Лизеганга.

Интересен случай, когда один из реагентов поступает в рассматриваемую локальную область в меньшем количестве и расходуется на рост частиц твердой фазы. При этих условиях в окрестности x_1 первой зоны осаждения возникает распределение такого реагента с меньшей концентрацией. В результате формирование структуры Лизеганга прекращается. Появление следующей зоны определяется тем, что в другом месте возникают условия, те же, что и при появлении первой зоны, и образуется следующая структура Лизеганга. Такое представление о развитии осаждения, по-видимому, справедливо для случая, когда формирование твердой фазы продукта происходит значительно быстрее диффузии реагентов.

Как отмечалось выше, при росте частиц твердой фазы (вторая стадия осаждения) степень пересыщения Δc продукта реакции в рассматриваемой локальной области $x_1 \pm \Delta x$ изменяется. При этом масса частиц возрастает со временем, а величина Δc стремится к нулю. Изменение величины Δc в зонах осаждения от момента накопления продукта до достижения максимума Δc и далее к моменту, когда Δc стремится к нулю, при рассмотрении пространственно периодической конденсации может быть записано в виде

$$\left.\frac{\partial(\Delta c)}{\partial x}\right|_{x_k, t_k} = 0 \text{ или } \left.\frac{\partial(ab)}{\partial x}\right|_{x_k, t_k} = 0, \qquad (1)$$

где x_k и t_k – координата и время возникновения зоны осаждения с номером k, ab – концентрация продукта AB.

Если рассмотреть формирование зоны твердой фазы как взаимодействие потоков реагентов, поступающих в локальную область $(x_1 \pm \Delta x)$, то в предположении, что вся масса реагента расходуется при реакции, можно записать равенство интегральных потоков:

$$\Delta I_{NH_3(хим)} = I_{HCl}, \qquad (2)$$

где $\Delta I_{NH_3(хим)}$ – часть интегрального потока аммиака, которая расходуется на формирование зоны осадка NH_4Cl.

Равенство (2) записано в предположении о том, что HCl в меньшем количестве поступает в область $(x_1 + \Delta x)$, чем NH_3, т.е. к моменту окончания формирования первой зоны осаждения в этой области возникает избыток молекул NH_3. Соотношение (2) можно интерпретировать также с точки зрения необходимости равенства локальных потоков реагентов $j_{NH_3} = j_{HCl}$ на растущие частицы твердой фазы, где $\Sigma j_{HCl} = \Delta I_{HCl}$; $\Sigma j_{NH_3} = I_{NH_3(хим)}$.

Известно, что диффузионный поток вещества (продукта реакции) к растущей частице радиуса r, который превышает критический размер зародыша $r_{кр}$, определяет ее рост. Соответственно зависимость изменения радиуса частицы (при стационарном условии роста) можно представить в виде [20, 21]

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{D_{NH_4Cl} M}{\rho} \frac{1}{r}(c \pm c_{0r}),$$

где c – заданное значение концентрации NH_4Cl в локальной области, c_{0r} – концентрация NH_4Cl на сферической поверхности частицы; D_{NH_4Cl} – коэффициент диффузии NH_4Cl, M – молекулярная масса частицы, ρ – плотность частицы.

Из этих соотношений следует, что для роста частиц твердой фазы (формирования структуры Лизеганга), необходимо, чтобы концентрация продукта реакции в зоне возникновения фазы была выше концентрации продукта в непосредственной близости от растущей частицы $c > c_{0r}$ или для реакции A + B ⟶ AB:

$$(ab)_{x_k, t_k} > (ab)_{кр} = c_{кр}. \qquad (3)$$

Можно предположить, что рост частиц твердой фазы протекает с бесконечно высокой скоростью, т.е. молекулы, достигающие поверхности твердой фазы, мгновенно встраиваются в кристаллическую решетку. Тогда для необратимой реакции A + B ⟶ AB с учетом равенства пото-

ков на растущую частицу $D_a(a - a_{0r}) = D(b - b_{0r})$, где a и b – концентрации A и B, можно получить для скорости роста частиц зависимость, аналогичную приведенной в работе [21]:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D_в M}{\rho}\frac{1}{r}(b - b_{0r}).$$

Это соотношение можно интерпретировать так, что скорость роста частиц твердой фазы в рассматриваемой зоне осаждения определяется некоторой критической концентрацией реагента, поступающего в зону осаждения в меньшем количестве: $b > b_{кр} = E_{кр}$ (или $a > a_{кр} = E_{кр}$).

Поэтому в работах [22, 23] при рассмотрении образования первой зоны осаждения (x_1, t_1) используют условие, которое несколько упрощает физико-химическую картину явления:

$$a_{x_1, t_1} = b_{x_1, t_1} = E_{кр}. \quad (4)$$

В работе [23] показано, что применение критериев (1) и (4) к известным выражениям, определяющим распределение концентраций реагентов, позволяет получить соотношение

$$\left(\frac{L - x_1}{2(D_b t)}\right)^2 - \left(\frac{x_1}{2(D_a t)}\right)^2 = \ln\frac{b_0}{a_0}\frac{D_a^{1/2}}{D_b}. \quad (5)$$

Диффузия реагентов является медленным процессом по сравнению с кристаллизацией. Поэтому закон движения границы осаждения может быть определен из условия (2). В этом случае соотношение для координат границы осаждения может быть записано в виде

$$\left(\frac{L - x}{2(D_b t)^{1/2}}\right)^2 - \left(\frac{x}{2(D_a t)^{1/2}}\right)^2 = \ln\frac{b_0}{a_0}\frac{D_b^{1/2}}{D_a}$$

или при выполнении условия $L \gg x[(D_a^{1/2} - D_b^{1/2})/D_a^{1/2}]$:

$$x(t) \cong \frac{D_a^{1/2} L}{D_a^{1/2} + D_b^{1/2}} + 2\frac{(D_a D_b)^{1/2}}{L} t \ln\frac{a_0 D_a^{1/2}}{b_0 D_b^{1/2}}. \quad (6)$$

Из соотношения (6) следует постоянство скорости движения границы видимого фронта осаждения продукта вдали от стационарной границы осаждения:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{2(D_a D_b)^{1/2}}{L}\ln\frac{a_0 D_a^{1/2}}{b_0 D_b^{1/2}}. \quad (7)$$

Одним из приближений при выводе соотношения (5) является то, что не учитываются изменения распределений концентраций продуктов реакции и предполагается справедливость условия (4). При указанных предположениях можно получить соотношения для массы реагентов, поступающих в локальную область осаждения, например для A:

$$m_a = sD_a\int_0^{t_1}\left.\frac{\partial a}{\partial x}\right|_{x_1} dt,$$

где s – сечение реакционной трубки. Соответствующие приближенные зависимости для масс реагентов, поступающих в зону осаждения (x_1, t_1), имеют вид

$$m_{a1} = \left(\frac{2\sqrt{D_a}}{\sqrt{\pi}}\right)sa_0 t_1^{1/2}\exp\left(-\frac{x_1^2}{4D_a t_1}\right) + x_1 sa_0\left[\mathrm{erf}\left(\frac{x_1}{2(D_a t_1)^{1/2}}\right) - 1\right], \quad (8)$$

$$m_{b1} = \left(\frac{2\sqrt{D_b}}{\sqrt{\pi}}\right)sb_0 t_1^{1/2}\exp\left(-\frac{(L - x_1)^2}{4D_b t_1}\right) + (L - x_1)sb_0\left[\mathrm{erf}\left(\frac{L - x_1}{2(D_b t_1)^{1/2}}\right) - 1\right]. \quad (9)$$

С другой стороны, приближенно массу реагента m_{a2} (аналогично m_{b2}) можно определить из площади (рис. 1):

$$m_{a2} = (s\Delta x)E_{кр} \approx \frac{sD_a t_1}{x_1}E_{кр}. \quad (10)$$

Из равенства (8) и (10) следует

$$E_{кр1} = \frac{a_0}{\pi^{1/2}}\frac{x_1}{(D_a t_1)^{1/2}}\frac{\exp[-(L - x_1)^2/4D_a t_1]}{1 + x_1^2/D_a t_1}, \quad (11)$$

$$E_{кр2} = \frac{b_0}{\pi^{1/2}}\frac{L - x_1}{(D_b t_1)^{1/2}}\frac{\exp[-(L - x_1)^2/4D_b t_1]}{1 + (L - x_1)^2/D_b t_1}. \quad (12)$$

После первой зоны осаждения (x_1, t_1) фронт осаждения перемещается вдоль экспериментальной трубки в направлении и со скоростью, определяемой из соотношения (7). При рассматриваемой постановке эксперимента, когда реагируют значительные потоки веществ, перемещение фронта осаждения NH_4Cl прекращается. Из усло-

Таблица 1. Значение координаты (x_1) и времени (t_1) возникновения первой зоны осаждения хлорида аммония (L = 50 см)

x_1, мм	t_1, с	D_{HCl}, см^2/с
293	360	0.096
291	390	0.098
291	420	0.098

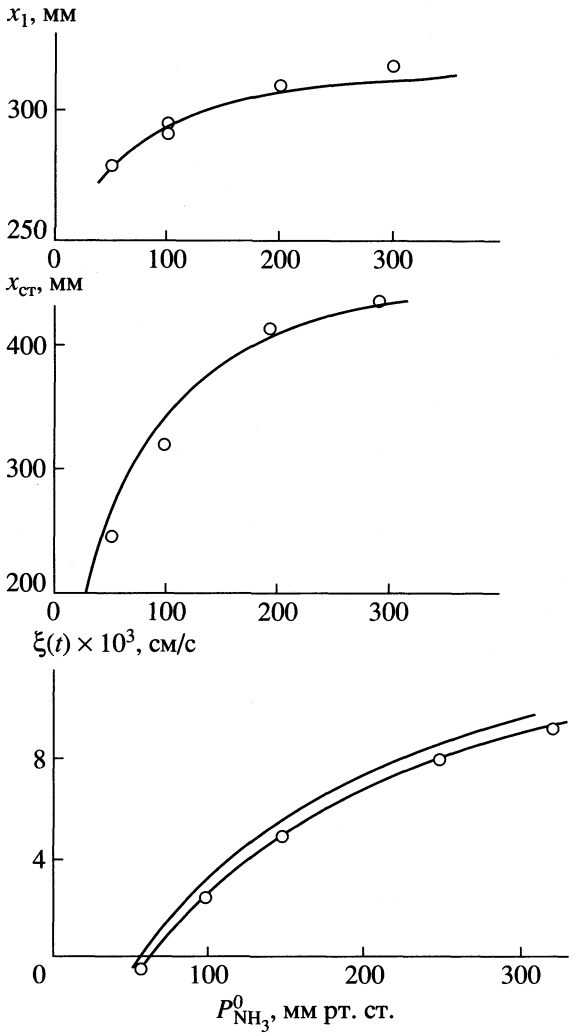


Рис. 2. Экспериментальные данные (точки) и теоретические зависимости (линии) координат первой (x_1) и стационарной ($x_{ст}$) границ осаждения и скорости $\xi(t)$ фронта осаждения от парциального давления аммиака. Парциальное давление хлорида водорода постоянное: p^0_{HCl} = 80 мм рт. ст.

вия равенства потоков реагентов и равенства нулю концентраций реагентов можно определить положение стационарной границы осаждения ($x_{ст}$):

$$x_{ст} = L/(1 + D_b b_0/D_a a_0). \qquad (13)$$

Полученные экспериментальные результаты анализировали с использованием приближенных соотношений (7), (11), (13). В табл. 1 представлены экспериментальные значения координаты (x_1) и времени (t_1) возникновения первой зоны твердой фазы NH_4Cl. При x_1 = 291 мм, t_1 = 390 с, p_{HCl} = = 80 мм рт. ст. и p_{NH_3} = 100 мм рт. ст. и D_{NH_3} = = 0.2 см^2/с соотношение (5) можно записать в виде уравнения

$$\ln D_{HCl} = 3.4 - 0.56 D_{HCl}.$$

По аналогичным уравнениям с разными численными коэффициентами рассчитаны коэффициенты диффузии HCl в воздух для случая, когда парциальное давление p_{HCl} было менее 100 мм рт. ст. при постоянном парциальном давлении аммиака p_{NH_3} = 100 мм рт. ст. Как показали расчеты, коэффициент диффузии D_{HCl} = 0.1 см^2/с оказывается постоянным в указанном диапазоне парциальных давлений с точностью до 10%.

В табл. 2 представлены значения координат и времени (x_1, t_1) возникновения первой зоны осаждения хлорида аммония при различных соотношениях парциальных давлений реагентов. Для сравнения в табл. 2 приведены значения критической концентрации хлорида аммония $c_{кр}$, рассчитанные по соотношению [24]:

$$c_{кр} = \frac{a_0}{2w}\left(\frac{D_a}{\pi D}\right)^{1/2}\left(\frac{\gamma a_0}{b_0}\right)^{-1/(1+\gamma)}, \qquad (14)$$

где

$$\gamma = (D_a/D_b)^{1/2}, \quad w^{-1} = \pi^{1/2}\mathrm{erfc}[\alpha(t_1)],$$

$$\alpha(t_1) = L\gamma/2(D_a t_1)^{1/2}, \quad \mathrm{erfc}(z) = 1 - \mathrm{erf}(z),$$

$$\mathrm{erf}(z) = \frac{1}{\pi^{1/2}}\int_0^z e^{-u^2} du.$$

Расчеты $c_{кр}$ проведены в предположении, что коэффициент диффузии хлорида аммония D_{NH_4Cl} = = 0.1 см^2/с.

На рис. 2 приведено сопоставление экспериментальных данных и теоретических зависимос-

Таблица 2. Значение концентраций продуктов реакций, рассчитанных по соотношениям (12) и (15) (p_i, $E_{кр}$ и $c_{кр}$ – в мм рт. ст.)

$p^0_{NH_3}$	p^0_{HCl}	x_1, мм	t_1, с	$E_{кр}$ (12)	$c_{кр}$ (15)	$p^0_{NH_3}$	p^0_{HCl}	x_1, мм	t_1, с	$E_{кр}$ (12)	$c_{кр}$ (15)
100	80	291	390	1.50	1.05	50	80	277	450	1.54	1.10
100	50	303	420	1.65	1.11	200	80	313	330	1.72	0.90
100	37	310	450	1.65	1.22	300	80	325	300	1.90	0.80
100	17	333	500	1.62	1.16						

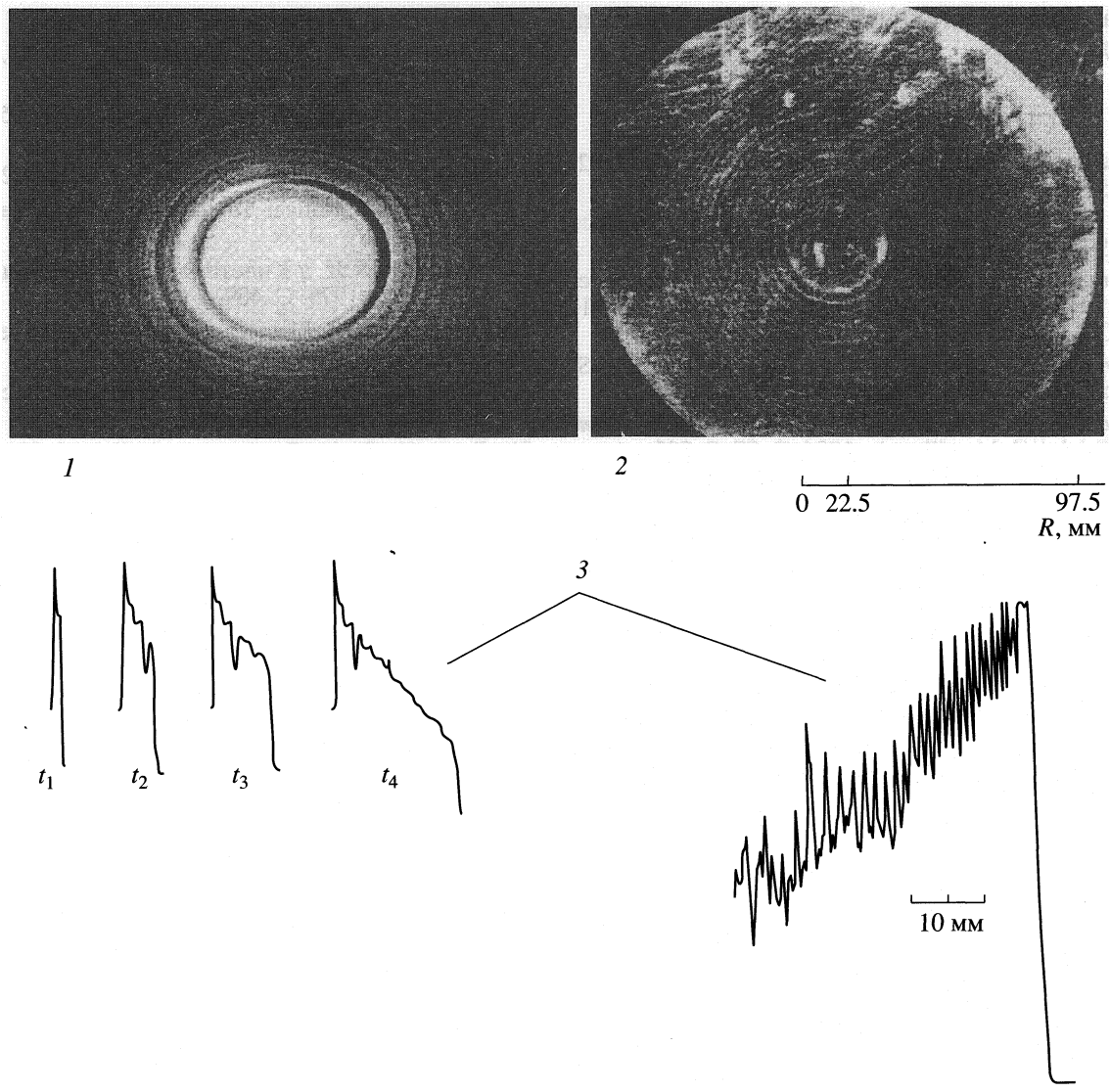


Рис. 3. Пространственные распределения NH_4Cl при газофазной реакции NH_3 + HCl в двумерном реакционном пространстве 50 × 50 см с зазором между стеклами 1 мм и денситограммы распределений NH_4Cl: *1* – распределения в закрытой камере, которую первоначально в течение 60 мин заполняли NH_3 (г) (внутренний реагент); $p^0_{NH_3}$ = 300 мм рт. ст.), после чего к камере присоединяли сосуд с HCl (г), p^0_{HCl} = 80 мм рт. ст. (Времена записи кинетики осаждения: t_1 = 260 с, t_2 = 470 с, t_3 = 630 с, t_4 = 1040 с. Скорость сканирования 2 мм/с); *2* – распределение NH_4Cl при постоянном поступлении реагентов в реакционное пространство после предварительной диффузии HCl (г) (внутренний реагент) с периферии камеры (60 мин). Парциальные давления (мм рт. ст.) $p^0_{NH_3}$ = 300, p^0_{HCl} = 40; *3* – денситограммы распределений NH_4Cl.

тей для координат первой и стационарной границ осаждения, а также скорости перемещения фронта осаждения при различных соотношениях парциальных давлениях аммиака и водород хлорида. Экспериментальные данные и теоретические зависимости находятся в хорошем согласии в пределах ошибки эксперимента [25, 26].

Полученные в работе количественные характеристики осаждения хлорида аммония при встречной диффузии аммиака и хлорида водорода могут быть использованы для анализа закономерностей пространственных распределений NH_4Cl при других способах постановки эксперимента: для двумерного реакционного пространства (рис. 3) и одномерного, когда внешний реагент, например HCl, диффундирует в стеклянную трубку, заполненную внутренним реагентом NH_3. В этом случае при определенных условиях образуется распределение хлорида аммония с увеличивающимися расстояниями между зонами NH_4Cl

при удалении от источника поступления хлорида водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kirkaldy J.S.* // Reports on Progerss in Physics. 1992. V. 55. № 6. P. 723.
2. *Kuo C.S., Cabarcos E.L., Scala A., Bansil R.* // Physica A. 1997. V. 239. № 1–3. P. 390.
3. *Шемякин Ф.М., Михалёв П.Ф.* // Физико-химические периодические процессы. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1938. С. 183.
4. *Stern K.H.* // A Bibliography of Liesegang Rings. NBS. Miscellaneous Publ. 1967. № 292.
5. *Rijnders M.R., Vanbeek J.A., Kodentsov A.A., Vanloo F.J.J.* // Z. Metallkunde. 1996. B. 87. S. 732.
6. *Chou T.C.* // J. Material Sci. 1991. № 5. P. 1412.
7. *Kirkaldy J.S.* // Metallurgical Transactions. A. Physical Metallurgy and Mater. Sci. 1993. V. 24. № 8. P. 1689.
8. *Brechet Y., Kirkaldy J.S.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 3. P. 1400.
9. *Liesegang R.E.* // Naturwiss. Wochenshcr. 1896. V. 11. P. 353.
10. *Ostwald W.* // Lehrbuch der allgemeinen Chemic Engelman. Leipzig, 1897. P. 778.
11. *Holmes H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1187.
12. *Konig A.* // J. Phys. Chem. 1920. V. 2. P. 466.
13. *Hedges E.S.* // J. Chem. Soc. 1929. P. 1848.
14. *Шемякин Ф.М.* // Коллоидн. журн. 1948. Т. 10. № 5. С. 394.
15. *Spots E., Hirschfelder J.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1215.
16. *Seng L.* // Z. Phys. Chem. 1989. B. 270. S. 1020.
17. International Critical Tables of numerical data. 1928. V. 3. P. 301.
18. *Френкель Я.И.* // Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975. С. 409.
19. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* // Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. С. 528.
20. *Zivkovic T., Pokric B., Pucar Z.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1974. V. 70. P. 1991.
21. *Pucar Z., Porkic B., Graovac A.* // Anal. Chem. 1974. V. 46. № 3. P. 403.
22. *Горшенев В.Н., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 52. № 2. С. 370.
23. *Горшенев В.Н., Гладышев Г.П.* // Там же. 1981. Т. 55. № 11. С. 2897.
24. *Брун Е.Б., Гладышев Г.П., Литвиненко Г.И.* // Там же. 1983. Т. 57. № 7. С. 1713.
25. *Горшенев В.Н., Гладышев Г.П., Ершов Ю.А.* // Там же. 1982. Т. 56. № 4. С. 845.
26. *Samseth S., Kirkedelen M.B., Maao F.A. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 225. P. 298.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1513–1516

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.1'127'41+546.442

РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ БОРОСИЛИКАТОВ

© 2000 г. М. К. Алдабергенов, Г. Т. Балакаева, А. С. Оспанова, А. Ф. Чекимбаев

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

Поступила в редакцию 17.03.98 г.

Предложена методика расчета термодинамических функций сложных полимерных соединений на примере боросиликатов.

Известно, что полимерные бораты образованы из треугольников BO_3 и тетраэдров BO_4, а силикаты – из тетраэдров SiO_4. Располагаясь в одном диагональном ряду Ферсмана, атомы бора и кремния изоморфно замещают друг друга в соединениях с образованием боросиликатов. Замену "трехмерного" тетраэдра SiO_4 "двумерным" плоским треугольником BO_3 представить довольно трудно. Но если вписанную в тригональную призму группу Si_2O_7 заменить двумя параллельными треугольниками BO_3, остающимися в основаниях той же призмы, то все объемные соотношения сохраняются. Этой заменой достигается геометрическая (объемная) и электростатическая эквивалентность анионов $[Si_2O_7]^{6-}$ и $[2BO_3]^{6-}$, т.е. диортосиликатного аниона и удвоенного ортоборатного.

Следовательно, структура боросиликатов состоит из тетраэдров SiO_4 и плоских треугольников BO_3 или тетраэдров BO_4, сочлененных вершинами. С ростом степени поликонденсации полибораты и полисиликаты образуют соответственно метабораты, получающиеся в результате конденсации уложенных в одну линию треугольников BO_3:

$$2[BO_3] - 2O = [B_2O_4]_\infty = 2[BO_2]_\infty$$

и метасиликаты $[SiO_3]_\infty$, образующиеся при конденсации тетраэдров SiO_4. Другими словами, структура метаборатов и метасиликатов состоит из бесконечного числа структурных мономеров $M^{II}SiO_3$ и $M^{I}BO_2$, где M^{I} и M^{II} – одно- и двухвалентные металлы [1, 2].

Эта особенность строения боросиликатов позволяет использовать принцип аддитивности для расчета их термодинамических констант. Принцип аддитивности лежит в основе метода ионных инкрементов [3–5]. Так как рост полимерной цепи сопровождается увеличением на BO_2^-, BO_3^{3-}- или SiO_3^{2-}-ион каждого последующего члена ряда по сравнению с предыдущим, то для определения инкремента любого боросиликатного аниона необходимо к значению инкремента первого члена ряда соответствующее число раз прибавить значение инкремента BO_2^--, BO_3^{3-}- или SiO_3^{2-}-иона.

Пористые стекла на основе боросиликатов нашли широкое применение в хроматографии, электротехнике, лазерной технике, в медицине [6], поэтому актуально изучение их условий синтеза, физико-химических свойств, определение значений стандартных термодинамических констант. В литературе известны лишь значения термодинамических констант нескольких соединений кальция [7], а для боросиликатов, образованных несколькими катионами, какие-либо данные отсутствуют вовсе. В связи с этим в данной работе предложена методика расчета энтальпии образования, энергии Гиббса, энтропии и теплоемкости боросиликатов *s*-, *p*-, *d*-элементов.

Расчет термодинамических констант боросиликатов основан на значениях ионных инкрементов борат- [4, 8] и силикат-ионов [5]. Рассмотрим расчет энтальпии образования ферроаксинита $Ca_2Fe^{2+}Al_2BSi_4O_{15}(OH)$ [1] (табл. 1). В структуре данного соединения катионную часть составляют Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, т.е. *s*-, *p*-, *d*-элементы; анионная часть представлена борат-(BO_3^{3-}), силикат-($Si_4O_{12}^{8-}$) и OH^--ионами. Так как в структуру этого соединения входят гетеровалентные катионы и анионы, значения коэффициентов пропорциональности и инкрементов ионов для *s*-, *p*-, *d*-элементов будут разными. Поэтому расчет стандартных термодинамических констант необходимо проводить усреднением значений коэффициентов пропорциональности и инкрементов ионов отдельно для

Таблица 1. Значения энтальпий образования и энергии Гиббса боросиликатов (кДж/моль)

№	Соединения	$-\Delta_f H^\circ_{298}$	$-\Delta_f G^\circ_{298}$
1	$Ca_2FeAl_2BSi_4O_{15}(OH)$	7866	7387
2	$Ca_2MgAl_2BSi_4O_{15}(OH)$	8143	7762
3	$Ca_2MnAl_2BSi_4O_{15}(OH)$	7993	7544
4	$Ca_3Al_2BSi_4O_{15}(OH)$	8218	7844
5	$Mn_3Al_2BSi_4O_{15}(OH)$	7506	7031
6	$Fe_3Al_2BSi_4O_{15}(OH)$	7135	6525
7	$Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)_3(OH)_3 \cdot H_2O$	9687	9003
8	$Ba_3NaSi_2B_7O_{16}(OH)_4$	9424	8858
9	$Pb_4BSi_6O_{17}(OH)$	7165	6697
10	$Ca_4BSi_6O_{17}(OH)$	9181	8681
11	$Ba_4BSi_6O_{17}(OH)$	9106	8663
12	$Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$	6462	5891
13	$CaB_2Si_2O_8$	3936	3671
14	$CaBSiO_4(OH)$	2458	2263
15	$3[NaMg_3Al_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_4]$	44608	43097
16	$BaNa_4Ti_2B_2Si_{10}O_{30}$		13561
17	$NaBSi_2O_5(OH)_2$	3158	2845
18	$NaBSi_3O_8$	3736	3486
19	$NaBSiO_4$	1908	1765
20	$BaNa_2MnTiB_2Si_6O_{20}$		8909
21	$3[NaFe_3^{2+}Al_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_4]$	41655	39789
22	$NaMn_3Fe_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_4$	11534	11004
23	$NaMn_3Al_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_4$	14261	13762
24	$KMg_3BSi_3O_{10}(OH)_2$	5885	5470
25	$MgAl_3BSiO_9$	4674	4399
26	$FeAl_3BSiO_9$	4442	4035
27	$SrB_2Si_2O_8$	3944	3680
28	$Sr_4B_2SiO_9$	5084	4820
29	$K_2B_2Si_4O_{12}$	5664	5219
30	$Co_2FeAl_2BSi_4O_{15}(OH)$	7030	6468
31	$Co_2MnAl_2BSi_4O_{15}(OH)$	7154	6637
32	$Ca_2FeB_2Si_2O_{16}$	4915	4578
33	$Ba_3B_6SI_2O_{16}$	7863	7479
34	$2[Al_7(SiO_4)_3O_3(BO_3)]$	18976	17551
35	$2[Fe_7(SiO_4)_3O_3(BO_3)]$	13254	11669

Примечание. По данным [7] для соединений 13 и 14 значения $-\Delta_f H^0_{298} = -3882.75$ и -2465.63 кДж/моль (Δ = 1.4 и 0.3%), значения $\Delta_f G^0_{298}$ ($CaB_2Si_2O_8$) = -3657.26 и -2306.39 кДж/моль(Δ = 0.4 и 1.9%) соответственно.

Таблица 2. Значения $\Delta_f H^i_{298}$ и $\Delta_f G^i_{298}$ (кДж/моль) гидроксильной группы и кристаллогидратной воды для боратов и силикатов в соединениях с щелочными (Щ), щелочно-земельными (ЩЗ) и *p*-, *d*-элементами

Элемент	Бораты				Силикаты			
	$\Delta_f H^i_{298}$	$\Delta_f G^i_{298}$	$\Delta_f H^i_{298}$	$\Delta_f G^i_{298}$	$\Delta_f H^i_{298}$	$\Delta_f G^i_{298}$	$\Delta_f H^i_{298}$	$\Delta_f G^i_{298}$
	OH^-		H_2O (кр)		OH^-		H_2O (кр)	
Щ	244.6	222.0	286.0	239.3	198.3	229.3	295.0	240.0
ЩЗ	238.4	222.0	261.5	239.3	227.2	229.3	270.0	220.0
p-, *d*-	238.4	222.0	261.5	239.3	264.1	219.7	281.2	225.7

борат- и для силикат-ионов с учетом числа катионов.

Значение коэффициентов пропорциональности и инкрементов ионов отдельно для борат- и для силикат-ионов с учетом числа катионов усреднены следующим образом:

$$K_{ср} = [(2K_{Ca} + K_{Fe} + 2K_{Al})_B/5 + (2K_{Ca} + K_{Fe} + 2K_{Al})_{Si}/5]/2,$$

$$\Delta\overline{H}^i_{298}(BO_3^{3-}) = (\Delta H^i_{298}(BO^{3-}_{3Ca}) + \Delta H^i_{298}(BO^{3-}_{3Fe}) + \Delta H^i_{298}(BO^{3-}_{3Al}))/3,$$

$$\Delta\overline{H}^i_{298}(Si_4O_{12}^{8-}) = (\Delta H^i_{298}(Si_4O^{8-}_{12Ca}) + \Delta H^i_{298}(Si_4O^{8-}_{12Fe}) + \Delta H^i_{298}(Si_4O^{8-}_{12Al}))/3.$$

Так как значения термодинамических функций OH-групп различны для щелочных, щелочноземельных, *p*-, *d*-элементов, то они также должны быть усреднены:

$$\Delta\overline{H}^i_{298}(OH^-) = \{[\Delta H^i_{298}(OH^-_{Ca}) + \Delta H^i_{298}(OH^-_{Fe}) + \Delta H^i_{298}(OH^-_{Al})]_B/3 + [\Delta H^i_{298}(OH^-_{Ca}) + \Delta H^i_{298}(OH^-_{Fe}) + \Delta H^i_{298}(OH^-_{Al})]_{Si}/3\}/2.$$

Тогда расчет энтальпий образования ферроаксинита проводится по следующей формуле:

$$\Delta_f H^\circ_{298}(Ca_2FeAl_2BSi_4O_{15}(OH)) = [2\Delta H^\circ_{298}(Ca^{2+}(р\text{-}р, H_2O, ст.\ с.)) + \Delta H^\circ_{298}(Fe^{2+}(р\text{-}р, H_2O, ст.\ с.)) + 2\Delta H^\circ_{298}(Al^{3+}(р\text{-}р, H_2O, ст.\ с.))]K_{ср} + \Delta\overline{H}^i_{298}(BO_3^{3-}) + \Delta\overline{H}^i_{298}(Si_4O_{12}^{8-}) + \Delta\overline{H}^i_{298}(OH^-).$$

Подставляя численные значения членов уравнения, получим величину энтальпии образования ферроаксинита:

$$\Delta_f H^\circ_{298}(Ca_2FeAl_2BSi_4O_{15}(OH)) = [2(-543.08) + (-87.11) + 2(-529.69)]0.96 + (-766.36) + (-4531.05) + (-245.11) = -7866\ кДж/моль.$$

Значения ΔH°_{298} для катионов: $\Delta H^\circ_{298}(Ca^{2+}$ (р-р, H_2O, ст. с.)), $\Delta H^\circ_{298}(Fe^{2+}$ (р-р, H_2O, ст. с.)), $\Delta H^\circ_{298}\ Al^{3+}$ (р-р, H_2O, ст. с.) взяты из [7], инкременты ионов BO_3^{3-} – из [4], $Si_4O_{12}^{8-}$ [5]. Значения инкрементов OH^--ионов и кристаллогидратной воды для *s*-, *p*-, *d*-элементов рассчитаны из разности значений термодинамических констант гидратов и безводных солей, взятых из [7] (табл. 2).

Таким же образом рассчитано значение энергии Гиббса: $\Delta_f G^\circ_{298}(Ca_2FeAl_2BSi_4O_{15}(OH)) = -7387$ кДж/моль (все исходные данные взяты из [3–5]). Аналогично можно рассчитать энтропию и теплоемкость данного соединения. Нами рассчитаны значения стандартных термодинамических констант 35 соединений по данной методике (табл. 1). Рассчитанные значения стандартной энтальпии образования и энергии Гиббса боросиликатов показывают хорошую сходимость с литературными данными [7], относительная ошибка расчета (Δ, %) для теплот образования составляет 1–1.4% и для энергии Гиббса – не превышает 2%.

Используя расчетные термодинамические данные, можно прогнозировать протекание химических реакций в боросиликатных системах и вероятность образования таких минералов как датолит, данбурит, танценит, ферроаксинит и турмалины, к которым относятся шерль, эльбаит и другие. Данная методика может быть рекомендована для расчета термодинамических функций сложных гетероатомных полимеров: алюмосиликатов, борофосфатов, алюмофосфатов, алюмоарсенатов, боросульфатов и других соединений,

для которых определены инкременты отдельных фосфат-, борат-, алюминат-, арсенат-, сульфат- и других ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
2. Физическая химия силикатов / Под ред. А.А. Пащенко. М.: Высш. шк., 1986. 386 с.
3. *Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашинкин А.С.* Термодинамические методы в химии и металлургии. Алматы; Рауан: Демеу, 1994. 256 с.
4. *Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 425.
5. *Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т., Чекимбаев А.Ф., Оспанова А.С.* // Там же. 1998. Т. 72. № 8. С. 1363.
6. *Жданов С.П.* // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 3. С. 298.
7. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1979–1981. Вып. IX. 574 с.
8. *Оспанова А.С.* // Сб. науч. статей аспирантов "Естественные науки". Караганда, 1997. С. 126–131.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1517–1519

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.66:678.746.84

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 1,10-ДИАЗА-18-КРАУН-6 С ИОНАМИ Ag^+ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2000 г. В. П. Васильев, Т. Д. Орлова, Т. В. Балашова

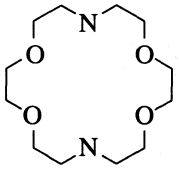
Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 10.05.99 г.

Калориметрическим методом определены тепловые эффекты процесса комплексообразования 1,10-диаза-18-краун-6 с ионами Ag^+ при 298.15, 308.15 и 318.15 K. Рассчитаны и обсуждены термодинамические характеристики процесса комплексообразования.

Изучение процессов комплексообразования краун-эфиров с катионами различной природы, которые могут оказывать влияние на биологические процессы, нести ценную информацию для решения экологических проблем, а также представляют интерес для фундаментальной науки, требует всестороннего рассмотрения термодинамических характеристик реакций образования комплексов этих соединений в растворах.

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран 1,10-диаза-18-краун-6 (R):



В литературе имеются данные по константам образования комплексов ионов серебра с 1,10-диаза-18-краун-6 [1–4] и только одна работа по теплотам комплексообразования [1]: $\lg\beta = 7.8 \pm 0.1$, $\Delta H = -38.3$ кДж/моль, $\Delta S = 21$ Дж/(моль K). Цель настоящей работы – изучение влияния температуры на термодинамические характеристики процесса комплексообразования с Ag^+ 1,10-диаза-18-краун-6 на основе прямых калориметрических измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 1,10-диаза-18-краун-6 (R) и нитрат серебра квалификации "х. ч.". По данным потенциометрического титрования чистота краун-эфира составила 97%. Концентрацию раствора $AgNO_3$ определяли методом потенциометрического титрования хлоридом калия. Для выбора оптимальных условий проведения калориметрического опыта рассчитывали ожидаемый равновесный состав раствора по универсальной программе "RRSU" с учетом следующих реакций:

$$Ag^+ + R = AgR^+, \quad (1)$$

$$Ag^+ + OH^- = AgOH, \quad (2)$$

$$Ag^+ + 2OH^- = Ag(OH)_2^-, \quad (3)$$

$$Ag^+ + 3OH^- = Ag(OH)_3^{2-}, \quad (4)$$

$$R + H^+ = RH^+, \quad (5)$$

$$RH^+ + H^+ = RH_2^{2+}, \quad (6)$$

$$OH^- + H^+ = H_2O. \quad (7)$$

Для расчета использовали константу образования комплекса AgR^+ [1] и константы реакций кислотно-основного взаимодействия полиэфира [5] (табл. 1). Гидролиз иона Ag^+ учитывали по данным [6].

Расчет показал, что максимальный выход комплекса AgR^+ относится к растворам в области pH от 8.5 до 10.0. В этих условиях доля образования гидроксокомплексов иона серебра составила менее 1%, поэтому процессы (2)–(4) в дальнейших расчетах не учитывали.

Для определения энтальпий образования AgR^+ экспериментально измерили тепловые эффекты

Таблица 1. Стандартные термодинамические характеристики процесса протонирования 1,10-диаза-18-краун-6 [5]

T, K	$\lg K° \pm 0.01$	$-\Delta H°$, кДж/моль	$\lg K° \pm 0.02$	$-\Delta H°$, кДж/моль
	$R + H^+ = RH^+$		$RH^+ + H^+ = RH_2^{2+}$	
298	8.96	36.71 ± 0.40	7.85	39.97 ± 0.30
308	8.76	36.51 ± 0.40	7.64	40.96 ± 0.30
318	8.56	36.85 ± 0.30	7.43	41.57 ± 0.30

Таблица 2. Тепловые эффекты взаимодействия раствора $AgNO_3$ (0.4361 моль/кг р-ра) с растворами 1,10-диаза-18-краун-6

$c^\circ_L \times 10^3$, моль/л	$c^\circ_{Ag} \times 10^3$, моль/л	$-(\Delta_{mix}H-\Delta_{dil}H)$, кДж/моль
	T = 298 K	
9.765	2.521	39.20
9.765	2.428	39.18
9.765	2.270	40.02
	T = 308 K	
9.667	2.228	39.22
9.667	2.110	39.57
9.667	1.971	40.34
	T = 318 K	
9.652	2.302	39.57
9.652	2.135	40.34
9.652	2.132	39.22

Примечание. $\Delta_{dil}H = 0$.

взаимодействия 0.01 М раствора краун-эфира, нейтрализованного до pH 9.0, с раствором нитрата серебра (концентрации 0.4361 моль/кг раствора) и теплоты разведения $AgNO_3$ в воде. Измерения проводили при 298.15, 308.15 и 318.15 K и значения ионной силы ≈0.01. Соотношение металл : лиганд составило 1 : 4. Значение pH в результате калориметрического опыта изменялось от 9.0 до 7.5. Величину pH контролировали pH-метром 340. Экспериментально измеренные значения pH мало отличались от рассчитанных по программе "RRSU".

Измерение тепловых эффектов проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [7]. Для проведения калориметрического опыта в реакционный сосуд загружали 40.06 мл раствора краун-эфира, нейтрализованного до заданного значения pH (9.0), а точные навески раствора нитрата серебра помещали в ампулы. Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментально измеренный тепловой эффект представляет сумму нескольких тепловых эффектов:

$$\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H = \alpha_1\Delta H_{компл} + \alpha_2\Delta H_{RH^+} + \alpha_3\Delta H_{RH_2^{2+}} + \alpha_{OH^-}\Delta H_w, \quad (8)$$

где $\Delta_{mix}H$ – тепловые эффекты взаимодействия полиэфира с раствором нитрата серебра, $\Delta_{dil}H$ – теплоты разведения раствора нитрата серебра в воде, $\alpha_1 = [AgR^+]/c_{Ag^+}$ – полнота протекания процесса (1), $\alpha_2\Delta H_{RH^+}$, $\alpha_3\Delta H_{RH_2^{2+}}$ и $\alpha_{OH^-}H_w$ – поправки на тепловые эффекты процессов (5), (6) и (7):

$$\alpha_2 = ([RH^+]_{кон} - [RH^+]_{исх})/c_{Ag^+},$$

$$\alpha_3 = ([RH_2^{2+}]_{кон} - [RH_2^{2+}]_{исх})/c_{Ag^+},$$

$$\alpha_{OH^-} = ([OH^-]_{кон} - [OH^-]_{исх})/c_{Ag^+}.$$

Расчет показал, что в условиях калориметрического опыта ион серебра связан в комплекс AgR^+ на 99.9%. Обработку экспериментальных калориметрических данных проводили по программе "HEAT" [8] с учетом протекания процессов (1), (5)–(7). Константы и тепловые эффекты процессов (5) и (6), использованные для расчета, приведены в табл. 2 [5]. Значения тепловых эффектов процесса (7) взяты из работ [9, 10]. Полученные значения ΔH и другие термодинамические характеристики приведены в табл. 3.

Процесс образования комплекса AgR^+ экзотермичен при всех значениях температуры. Из-

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики процесса комплексообразования 18-краун-6(L) [7] и 1,10-диаза-18-краун-6(R) с ионами Ag^+

T, K	$\lg K^\circ$	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	ΔS°, Дж/моль K	C_p, Дж/моль K
		$Ag^+ + R = AgR^+$			
298	7.8 ± 0.1	44.57 ± 0.57	37.92 ± 0.3	22 ± 2	25 ± 20
308	7.6 ± 0.1	44.55 ± 0.58	37.60 ± 0.3	23 ± 2	
318	7.4 ± 0.1	44.96 ± 0.60	37.43 ± 0.3	24 ± 2	
		$Ag^+ + L = AgL^+$			
298	1.51 ± 0.03	8.62 ± 0.17	9.80 ± 0.15	–4.0 ± 0.1	50 ± 10
308	1.46 ± 0.03	8.62 ± 0.18	9.21 ± 0.15	–1.9 ± 0.1	
318	1.40 ± 0.03	8.53 ± 0.18	8.77 ± 0.15	–0.8 ± 0.1	

менение энтальпии в процессе (1) мало зависит от температуры. Значения ΔC_p и ΔS положительны, что характерно для многих реакций комплексообразования. Как видно из табл. 3, при замене двух атомов кислорода в 18-краун-6 на атомы азота возрастает устойчивость комплекса AgR^+, образование данного комплекса становится более экзотермичным. Очевидно, в этом случае большой вклад в энтальпию комплексообразования вносит координационная связь атомов азота с ионом Ag^+.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderegg G.* // Helv. Chim. Acta. 1975. V. 58. P. 1218.
2. *Frensdorf H.K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 600.
3. *Arnaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J.* // Helv. Chim. Acta. 1977. V. 60. P. 2633.
4. *Kulstad S., Malmsten L.A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 4. P. 1299.
5. *Васильев В.П., Орлова Т.Д., Балашова Т.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 1.
6. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. С. 46.
7. *Васильев В.П., Орлова Т.Д., Балашова Т.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1501.
8. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
9. *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 41. № 4. С. 838.
10. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2669.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1520–1522

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 577.322.9

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ГЕМИНА И *о*-ДИАНИЗИДИНА В СИСТЕМАХ ОБРАЩЕННЫХ МИЦЕЛЛ

© 2000 г. А. Р. Саркисян*, Г. П. Пирумян*, Р. М. Давыдов, Н. М. Бейлерян***

** Ереванский государственный университет*

*** Российская академия наук, Институт химический физики им. Н.Н. Семенова, Москва*

Поступила в редакцию 11.05.99 г.

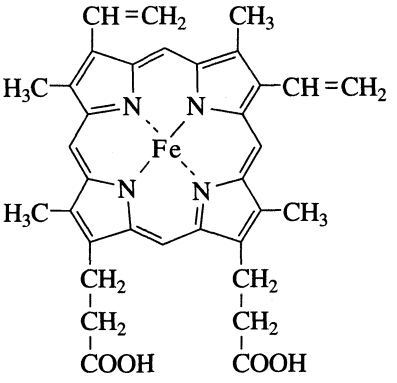
Изучены спектральные характеристики гемина и *о*-дианизидина в мицеллярных системах бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) в зависимости от степени гидратации (*n*) ЦТАБ при 295 K в области длин волн от 350 до 700 нм. Установлено существенное влияние *n* на спектр поглощения гемина. Исследованы спектры поглощения *о*-дианизидина в области 250–700 нм в буферированных водных растворах и в мицеллярных системах додецилсульфата натрия (ДДС) при идентичных значениях pH среды. Установлено, что спектры водных растворов отличаются друг от друга при pH 2.2 и pH > 7.2. Показано, что не имеется существенных отличий между спектрами, полученными в отсутствие и в присутствии мицелл.

Изучение кинетики катализированного геминoм окисления *о*-дианизидина пероксидом водорода [1, 2] вызвало необходимость исследовать возможность взаимодействия между реагентами и поверхностью мицелл для того, чтобы попытаться объяснить полученные кинетические закономерности. Для изучения межмолекулярных взаимодействий нами выбран спектральный метод.

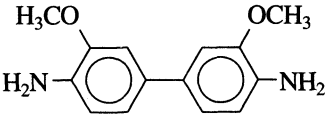
В работах [3–7] показано, что белки могут быть адсорбированы на поверхности бислойных мембран и мицелл, образованных липидами или поверхностно-активными веществами ПАВ. Анализ экспериментальных данных приводит к следующим выводам: а) изменяется микроокружение (в том числе pH) в области расположения адсорбированного белка, б) образуется значительное количество контактов между отдельными группами макромолекулы и поверхности, которые вызывают деформацию белковой молекулы и изменение распределения зарядов на ней [4, 7].

В литературе есть указание об образовании молекулярных комплексов между белковыми макромолекулами и ПАВ [3, 8]. Не исключается возможность изменения конформации белка в зависимости от состояния его микроокружения [9]. Действие всех этих факторов существенно зависит от степени гидратации и природы ПАВ. Естественно, что все эти изменения должны оказывать определенное влияние на реакционную способность биокатализатора, например, гемина, следовательно, и на кинетику и механизмы катализированных им реакций (окисление какого-либо субстрата, например, *о*-дианизидина, пероксидом водорода).

Формулы гемина (I) и *о*-дианизидина (II) приводятся ниже:



(I)



(II)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ввиду того, что гемин не растворим в воде при pH 7.2, готовили его концентрированные растворы в водно-мицеллярных смесях соответствующих ПАВ.

Кристаллический гемин (1.5–3 мг, чистый образец фирмы "Kock-Light", Англия) добавляли в 1 мл 0.2 M додецилсульфата натрия (ДДС). Бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) (производство фирмы "Serva", Германия) растворяли в 0.05 M Na-фосфатном буфере с последующим повышением pH до 11 (до полного растворения), а затем pH снижали до 7.2. Концентрированные раство-

ры хранили в течение недели при 273 K. Раствор *о*-дианизидина готовили растворением навески в смеси 50%-ного этанола в 0.05 M буфере (1 : 1).

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах "Specord UV-VIS" и M-40 (Германия) при термостатировании (±0.2 K) кювет с рабочими растворами. Точность измерения ±1 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 приведены спектры поглощения гемина при различной ЦТАБ (*n*). Из рис. 1 следует, что при $n = 2$ имеется максимум поглощения при 392 нм, с увеличением *n* до 20 он смещается в сторону более длинных волн (400 нм). Влияние *n* более наглядно в спектре поглощения в видимой области. Если при $n = 2$ имеются максимумы при 516, 544 и 645 нм, то при $n = 20$ они проявляются при 571 и 595 нм.

Известно, что гемин и его производные характеризуются двумя электронными $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходами в порфириновом кольце. Из рис. 1 и 2 следует, что в мицеллах с низким содержанием воды ($n = 2$) гемин имеет спектр, характерный для комплексов железа в высокоспиновом состоянии, у которых в пятом и шестом положениях аксиальными лигандами являются молекулы воды (реализуется при pH < 5). С ростом *n* спектр поглощения солюбилизированного гемина становится типичным для состояния гемина при pH > 7.2, у которого одним из аксиальных лигандов является анион OH^- [10].

Согласно нашим кинетическим данным, при увеличении *n* эффективные константы скорости реакций окисления пероксидом водорода восстановительной формы никотинамидадениндинуклеотида, катализированного гемином уменьшаются в мицеллярных растворах ЦТАБ, а в мицеллярных системах ДДС – наоборот увеличиваются. Что касается кинетики окисления *о*-дианизидина, то в присутствии обращенных мицелл ДДС она оказалась чувствительной к изменению pH среды, но не *n*. Кроме того, пероксидазная активность гемина при понижении pH значительно сильнее уменьшается в водной фазе, чем в мицеллярных системах. Это вызвало интерес к исследованию влияния pH и наличия мицелл на спектральные характеристики *о*-дианизидина в УФ-области спектра.

На рис. 3 и 4 представлены спектры поглощения *о*-дианизидина в водной и мицеллярных системах при различных pH. При pH 7.2 спектр поглощения *о*-дианизидина в водной фазе в УФ-области характеризуется максимумами при 276 и 301 нм. При понижении pH до 2.2 в результате протонизации *о*-дианизидина его спектр изменяется. Спектр поглощения «кислых» форм *о*-дианизидина характеризуется максимумами при 250 и

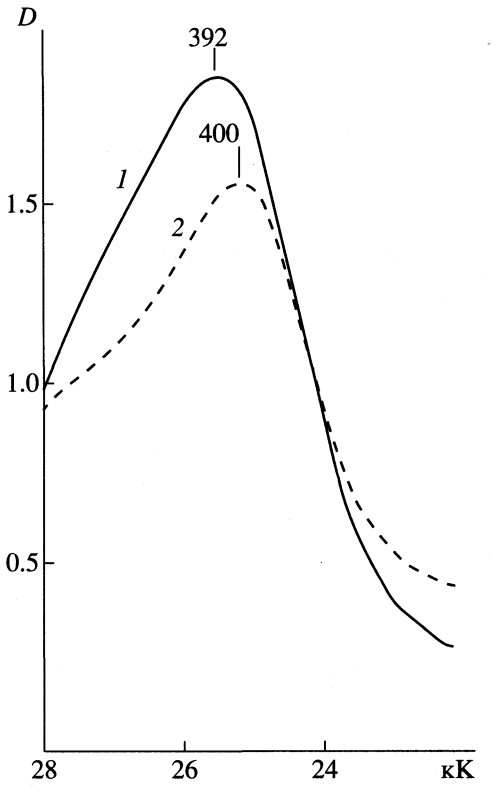


Рис. 1. Спектры поглощения гемина в обращенных мицеллах бромистого цетилтриметиламмония в области Соре при [ПАВ] = 0.1 M, [гемин] = 1.1×10^{-5} M, pH 7.4, 295 K и различной степени гидратации ПАВ *n*: *1* – 2, *2* – 20.

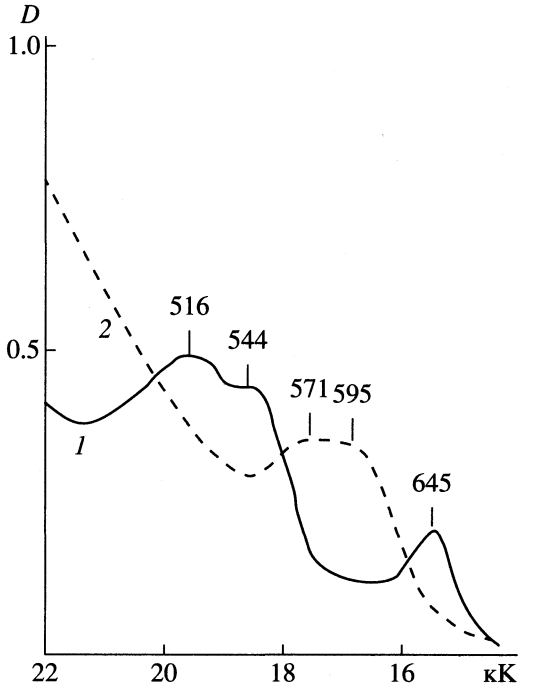


Рис. 2. Спектры поглощения гемина в видимой области; условия и обозначения см. рис. 1.

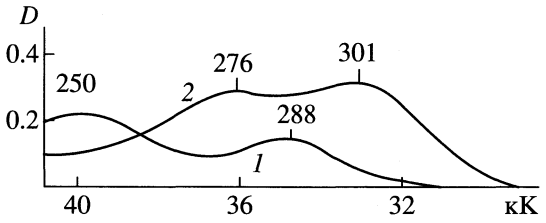


Рис. 3. Спектры поглощения *о*-дианизидина (5×10^{-6} М) в фосфатном буфере (5×10^{-2} М) при pH 2.2 (*1*) и ≥7.2 (*2*).

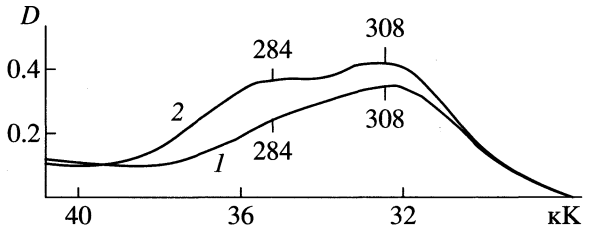


Рис. 4. Спектры поглощения *о*-дианизидина (5×10^{-6} М) в мицеллярных системах додецилсульфата натрия (5×10^{-2} М) при pH 2.2 (*1*) и ≥7.2 (*2*).

288 нм. Солюбилизация *о*-дианизидина мицеллами ДДС сопровождается небольшим смещением полос поглощения в коротковолновую область с максимумами 284 и 308 нм. Значительно более сильное влияние оказывает солюбилизация на спектральные свойства протонизированных форм субстрата: спектр поглощения *о*-дианизидина в мицеллярной системе ДДС при pH 2.2 характеризуется максимумом при 308 нм и плечом 284 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саркисян А.Р., Пирумян Г.П., Давыдов Р.М., Бейлерян Н.М.* // Химия и хим. технология. 1991. № 6. С. 187.
2. *Саркисян А.Р.* Дис. ... канд. хим. наук. Ереван: ЕГУ, 1992.
3. *Генкин М.В.* Влияние адсорбции на структурные, динамические и реакционные свойства гемопротеинов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ, 1978.
4. *Вестерман Б.Г.* Влияние иммобилизации на динамические свойства и реакционную способность гемопротендов: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1980.
5. *Образцов В.В.* Изучение взаимодействия цитохрома с с высшими кислотами и природными фосфолипидами: Дис. ... канд. биол. наук. М., 1975.
6. *Papahadjopoulos M., Eylar I.T.* // Biochim. Biophys. Acta. 1975. V. 401. P. 317.
7. *Takeda K., Takahashi K., Batra P.P.* // Acch. Biochem. Biophys. 1985. V. 236. № 1. P. 411.
8. *Жоли М.* Физическая химия денатурации белков. М.: Мир, 1968.
9. Ферменты / Под ред. А.Е. Брауштейна. М.: Изд-во АН СССР, 1964.
10. *Георгадзе А.Г.* Комплексообразование и спектроскопия гемина, гемсодержащих белков в мицеллярных системах: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1989.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1523–1525

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.132.4

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ЕМКОСТИ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

© 2000 г. А. В. Бабков, В. А. Попков

Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова

Поступила в редакцию 21.06.99 г.

Обобщены понятия дифференциальной буферной емкости раствора и интегральных буферных емкостей по кислоте и щелочи. Предложены уравнения для расчета этих величин через сумму и отношение концентраций компонентов буферной системы.

Растворы с концентрацией ионов водорода, стабилизированной подходящей буферной системой HB/B (электрические заряды кислоты HB и сопряженного основания B разные в конкретных случаях), служат средой для протекания разнообразных химических, физико-химических, биохимических процессов и очень широко применяются в фундаментальных и прикладных исследованиях. Для буферных растворов используются две главные характеристики – pH и буферная емкость. Первая из них рассчитывается по хорошо известному уравнению

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \lg([\mathrm{B}]/[\mathrm{HB}]). \qquad (1)$$

Буферная емкость оказывается более сложным понятием, так как включает три разновидности: дифференциальная буферная емкость β, буферная емкость по кислоте β_a и буферная емкость по основанию β_b. Две последние представляют собой интегральные величины. В литературе нет обобщенного рассмотрения этих понятий и удобных формул для расчета, а также простого их вывода. Цель данной работы – восполнение перечисленных пробелов.

По определению, предложенному в [1], буферная емкость – это производная по pH от количества кислоты (щелочи), добавленной на 1 л раствора:

$$\beta = \pm dn/d\mathrm{pH}. \qquad (2)$$

Для вычисления β выведена [1] сложная и трудная для восприятия и анализа формула

$$\beta = 2.303\left([\mathrm{H}^+] + \frac{K_w}{[\mathrm{H}^+]} + c\frac{K_a[\mathrm{H}^+]}{(K_a + [\mathrm{H}^+])^2}\right),$$

которая имеется в монографиях [2, 3], но практически не встречается в учебниках. Вместо нее даются формулы для расчета буферной емкости по результатам титрования:

$$\beta_a = -\frac{c_a V}{V_{\text{буф}}\Delta\mathrm{pH}}, \quad \beta_b = \frac{c_b V}{V_{\text{буф}}\Delta\mathrm{pH}}. \qquad (3)$$

В формулах (3) фигурируют интегральные буферные емкости по кислоте и щелочи. Вычисляемые по ним значения β_a и β_b зависят от количества вещества добавленной кислоты ($c_a V$) или щелочи ($c_b V$), и поэтому неточно соответствуют определению: β_a и β_b – *это количество вещества кислоты или щелочи, добавление которого к 1 л буферного раствора изменяет pH на единицу*. Расчет β_a и β_b на основе концентраций компонентов буферной системы в литературе не рассмотрен. Лишь в учебнике [4] имеется пример вычисления буферной емкости по кислоте без вывода общей формулы.

Далее мы будем использовать следующие обозначения: суммарная концентрация компонентов $c = [\mathrm{HB}] + [\mathrm{B}]$, отношение концентраций компонентов $a = [\mathrm{B}]/[\mathrm{HB}]$, тогда $[\mathrm{HB}] = c/(a+1)$ и $[\mathrm{B}] = ca/(a+1)$.

Водородный показатель буферного раствора, к 1 л которого добавлено некоторое количество вещества n сильной кислоты, определяется уравнением

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \lg\frac{ca/(1+a) - n}{c/(a+1) + n}. \qquad (4)$$

При добавлении к буферному раствору щелочи значение n считается отрицательным.

Дифференцируя уравнение (4), получим

$$d\mathrm{pH} = \pm\frac{c}{2.303(c^2 a/(a+1)^2 + cn(a-1)/(a+1) - n^2)}dn, \qquad (5)$$

$$\beta = \pm\frac{dn}{d\mathrm{pH}} = 2.303\left(\frac{ca}{(a+1)^2} + n\frac{a-1}{a+1} - \frac{n^2}{c}\right).$$

По уравнению (5) вычисляется буферная емкость раствора после добавления к нему n моль/л кислоты или щелочи. При $n = 0$ получаем уравнение для расчета буферной емкости исходного раствора:

$$\beta = 2.303ca/(a+1)^2. \qquad (6)$$

Уравнение (6) совпадает с уравнением Ван Слайка, если в последнем преобразовать переменные и пренебречь слагаемыми, зависящими от диссоциации воды. Из уравнения (6) видно, что буферная емкость пропорциональна суммарной концентрации компонентов c. Зависимость от отношения концентраций a носит более сложный характер. Данная функция имеет максимум при $a = 1$. Поэтому буферная емкость уменьшается при любом отклонении a от 1. Зависимость представлена на рис. 1. Уравнение (6) имеет такую же область применимости, как и уравнение для pH буферного раствора, а именно:

1) кислота HB должна быть не очень сильной и не очень слабой ($pK_a = 3$–11);

2) отношение концентраций a не должно значительно выходить за пределы 0.1–10;

3) суммарная концентрация c должна быть достаточно велика, чтобы можно было пренебречь диссоциацией воды.

Для вывода зависимостей интегральных буферных емкостей β_a и β_b от c и a следует выразить изменение pH через изменение a:

$$d\mathrm{pH} = d(pK_a + \lg a) = \frac{1}{2.303a}da,$$

$$dn = \pm\beta d\mathrm{pH} = \pm c\frac{1}{(a+1)^2}da.$$

Пределы для интегрирования этого уравнения определяются тем, что при изменении n от 0 до β_a отношение концентраций компонентов изменяется от a до $a/10$, так как pH понижается на 1. Следовательно, dn и da имеют разные знаки:

$$\int_0^{\beta_a} dn = -c\int_a^{a/10}\frac{1}{(a+1)^2}da,$$

$$\beta_a = c\frac{9a}{a^2+11a+10}. \qquad (7)$$

Соответственно при изменении n от 0 до β_b величина a изменяется от a до $10a$:

$$\int_0^{\beta_b} dn = c\int_a^{10a}\frac{1}{(a+1)^2}da.$$

$$\beta_b = c\frac{9a}{10a^2+11a+1}. \qquad (8)$$

Уравнения (7) и (8) можно получить также из соотношений $pH_к - pH_н = \pm 1$, где $pH_к$ – конечное значение pH, $pH_н$ – начальное значение pH. Например, преобразуя выражение

$$\left(pK_a + \lg\frac{ca/(a+1)-\beta_a}{c/(a+1)+\beta_a}\right) - (pK_a + \lg a) = -1,$$

получим уравнение (7).

Рассматривая уравнения (7) и (8), можно сделать вывод, что интегральные буферные емкости β_a и β_b не совпадают между собой при всех a, кроме $a = 1$. Графики этих зависимостей представлены на рис. 1. Максимум на кривой для β_a находится при $a = 3.16$. При дальнейшем увеличении отношения [B]/[HB] величина β_a начинает быстро уменьшаться, несмотря на рост концентрации основания B, нейтрализующего добавляемую кислоту. Аналогичный характер имеет зависимость β_b от a. Буферная емкость по щелочи достигает максимума при $a = 0.316$. Из рис. 1 видно, что в точках при $a = 2.094$ и $a = 0.477$ значение β_a и соответственно β_b совпадает с β. В интервале между этими точками β превышает β_a и β_b. На рис. 2 дано графическое представление β_a, β_b и β. Взаимосвязь между тремя разновидностями буферной емкости выражается уравнением

$$\beta\left(\frac{1}{\beta_a}+\frac{1}{\beta_b}\right) = \frac{11}{9}\ln 10 \approx 2.814. \qquad (9)$$

Уравнение (9) позволяет рассчитать β, если β_a и β_b определены титрованием.

Уравнения (7) и (8) целесообразно привести к следующему виду:

$$\beta_a = [\mathrm{B}]\times 9/(a+10), \qquad (10)$$

$$\beta_b = [\mathrm{HB}]\times 9a/(10a+1). \qquad (11)$$

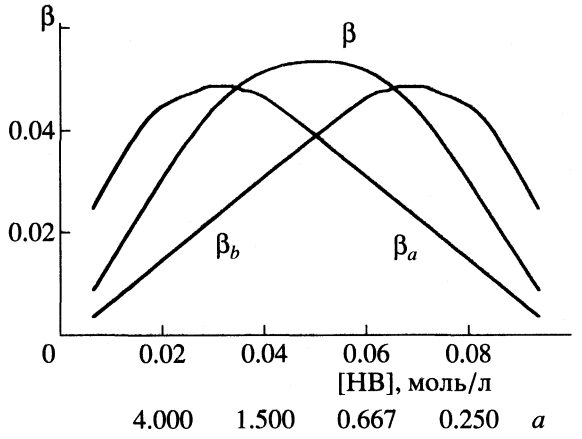


Рис. 1. Зависимости буферной емкости раствора от отношения концентраций слабого основания и сопряженной кислоты, $c = 0.1$ моль/л.

Уравнения (10) и (11) удобны для вычисления концентраций компонентов буферной системы при заданных значениях β_a и β_b.

Рассмотрим примеры использования полученных уравнений для расчетов, связанных с составом буферных растворов.

Пример 1. Рассчитать концентрации компонентов системы CH_3COOH/CH_3COONa в растворе, имеющем pH = 5.26 и буферную емкость β = = 0.042 моль/л, $pK_a(CH_3COOH) = 4.76$.

Решение. Найдем a для данного раствора из уравнения (1):

$$a = 10^{pH - pK_a} = 10^{5.26 - 4.76} = 3.16.$$

Найдем суммарную концентрацию компонентов из уравнения (6):

$$c = \beta\frac{(a+1)^2}{2.303a} = 0.042\frac{(3.16+1)^2}{2.303 \times 3.16} = 0.1 \text{ моль/л}.$$

Найдем концентрацию кислоты:

$$[CH_3COOH] = \frac{c}{a+1} = \frac{0.1}{3.16+1} = 0.024 \text{ моль/л}.$$

Найдем концентрацию ацетата натрия:

$$[CH_3COONa] = c - [CH_3COOH] =$$

$$= 0.1 - 0.024 = 0.076 \text{ моль/л}.$$

Пример 2. Рассчитать концентрации компонентов системы CH_3COOH/CH_3COONa в растворе с pH = 5.26 и буферной емкостью по кислоте β_a = = 0.052 моль/л.

Решение. Значение pH раствора то же, что и в примере 1, поэтому $a = 3.16$. Найдем концентрацию ацетата натрия по уравнению (10):

$$[CH_3COONa] = \beta_a\frac{a+10}{9} =$$

$$= 0.052\frac{3.16+10}{9} = 0.076 \text{ моль/л}.$$

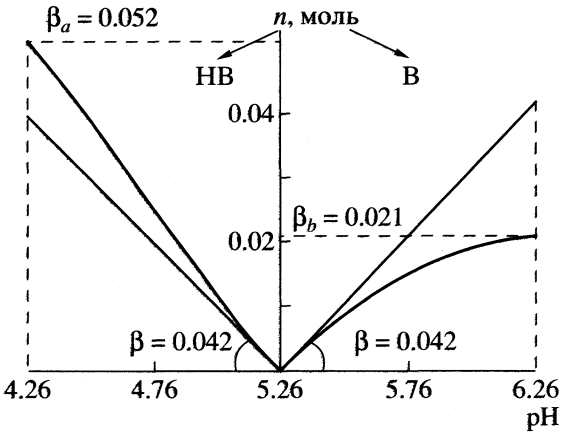


Рис. 2. Буферная емкость и изменение pH 1 л ацетатного буферного раствора ($a = 3.16$; $c = 0.1$ моль/л) при добавлении сильной кислоты и сильного основания.

Найдем концентрацию уксусной кислоты:

$$[CH_3COOH] = \frac{[CH_3COONa]}{a} =$$

$$= 0.076/3.16 = 0.024 \text{ моль/л}.$$

Это раствор того же состава, что и в примере 1. Соотношение между буферными емкостями на рис. 2 показано для данного раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Slyke D.D.* // J. Biol. Chem. 1922. V. 52. № 4. P. 525.
2. *Батлер Дж.Н.* Ионные равновесия / Пер. с англ. Л.: Химия, 1973. С. 133.
3. *Бейтс Р.* Определение pH / Пер. с англ. Л.: Химия, 1968. С. 96.
4. Курс физической химии. Т. 2 / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия, 1973. С. 465.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1526–1528

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТОГО ИОНИТА ВИОН АН-1

© 2000 г. Е. В. Подпружникова, Ю. М. Хорошевский, В. М. Зареченский, М. П. Зверев

Харьковский государственный университет

Поступила в редакцию 23.09.99 г.

Изучены сорбционные совойства волокнистого ионита ВИОН АН-1 по отношению к ионам серебра (I) и никеля (II) а также по отношению к хлорокомплексам палладия (II) и платины (IV). Исследована зависимость коэффициентов распределения Ag^+ и Ni^{2+} с функциональными группами ВИОН АН-1 при различных ионных силах на фоне $NaNO_3$. Рассчитаны константы ионного обмена хлорид-ионов на тетрахлоропалладат (II)- и гексахлороплатинат (IV)-ионы при различных ионных силах на фоне NaCl.

ВИОН АН-1 представляет собой сополимер акрилонитрила и 2-метил-5-винилпиридина с α-пиколиновыми группировками в качестве функциональных групп (ФГ) [1]. Протолитические свойства ВИОН АН-1 и его комплексообразующие свойства по ионам Cu^{2+} исследованы ранее [2]. В данной работе представлены результаты исследования комплексообразующих свойств ВИОН АН-1 по ионам Ag^+ и Ni^{2+} и его ионообменных свойств по ионам $[PdCl_4]^{2-}$ и $[PtCl_6]^{2-}$. Выбор объектов исследования обусловлен возможностью эффективного использования хемосорбентов с гетероциклическими ФГ для хемосорбционного извлечения ионов ряда переходных металлов из водных растворов [3, 4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных экспериментальных данных для расчета констант комплексообразования использовали результаты определения сорбционной емкости ВИОН АН-1 по ионам Ag^+ и Ni^{2+} при различных значениях pH, pMe и ионной силы раствора (μ). Методика получения исходных экспериментальных данных идентична используемой ранее [2]. Равновесные концентрации ионов Ag^+ и Ni^{2+} определяли спектрофотометрически, Ag^+ – с 1,10-фенантролином и бромпирогаллоловым красным [5], Ni^{2+} – с диметилглиоксимом [6]. По полученным данным рассчитывали коэффициенты распределения Ag^+ и Ni^{2+} между фазами системы $D_{Me^{z+}} = [\overline{Me(RPy)_n^{z+}}]/[Me^{z+}]$ и изучена зависимость $\lg D_{Me^{z+}}$ от pH и pMe (рис. 1). Как и в случае Cu^{2+}, здесь наблюдается увеличение $\lg D_{Me^{z+}}$ с увеличением pH и pMe, что обусловлено увеличением отношения количеств координационно-активных (депротонированных) ФГ и сорбируемого иона.

Расчет констант комплексообразования проводили в рамках модели химических реакций. В условиях эксперимента равновесный состав исследуемых систем (ВИОН АН-1–$Me(NO_3)_z$–$NaNO_3$–HNO_3–H_2O) определяется равновесиями [2]:

$$\overline{RPyH^+} + \overline{NO_3^-} = \overline{RPy} + H^+ + NO_3^-(K_{RPyH^+}), \quad (1)$$

$$n\overline{RPy} + Me^{z+} + zNO_3^- = \overline{[Me(RPy)_n]^{z+}} + z\overline{NO_3^-}(\beta_n). \quad (2)$$

В соответствии с (2), основное расчетное уравнение имеет вид

$$\lg\beta_n = \lg D_{Me^{z+}} + z\lg D_{NO_3^-} - n\lg[\overline{RPy}].$$

Расчет $[NO_3^-]$, $[\overline{NO_3^-}]$ и $[\overline{RPy}]$ проводили с использованием исходных экспериментальных дан-

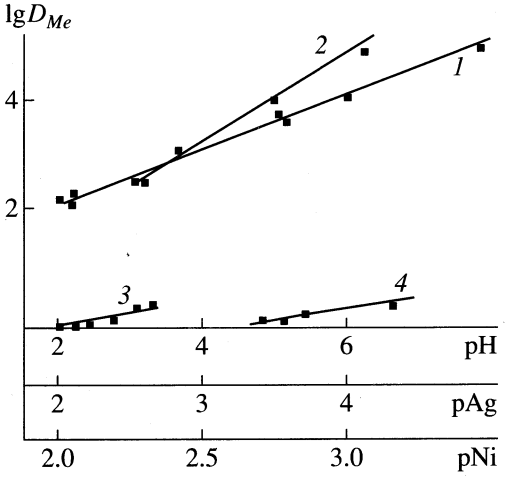


Рис. 1. Зависимости логарифмов коэффициентов распределения серебра (*1*, *2*) и никеля (*3*, *4*) от pAg (*1*), pNi (*3*) и pH (*2*, *4*).

ных (c^0_{RPy}, $c^0_{Me^{z+}}$, $c^0_{HNO_3}$, $c^0_{NaNO_3}$, pH_i; $[Me^{z+}]$; $[\overline{Me(RPy)_n^{z+}}]$), алгоритм расчета описан в [2].

Результаты расчета $\lg\beta_n$ при $n = 1$ и 2 дают основание утверждать, что как и в случае Cu^{2+} ионы Ag^+ и Ni^{2+} координируются одной ФГ ВИОН АН-1, значения $\lg\beta_1$ для Ag^+ и Ni^{2+} при различных μ на фоне $NaNO_3$ приведены в таблице.

В качестве исходных экспериментальных данных для расчета констант обмена Cl^- на $[PdCl_4]^{2-}$ и $[PtCl_6]^{2-}$ использовали результаты определения сорбционной емкости хлоридной формы ФГ ВИОН АН-1 по отношению к ионам $[PdCl_4]^{2-}$ и $[PtCl_6]^{2-}$ при различных значениях pH, pMe и μ. Выбор сорбируемых форм Pd(II) и Pt(IV) обусловлен тем, что хлорокомплексы Pd(II) и Pt(IV) находят наиболее широкое применение в лабораторной и аналитической практике этих металлов. В качестве фонового электролита использовали хлорид натрия, для варьирования кислотности – раствор HCl, измерения проводили при $c_{NaCl} \geq 1$ моль/л и pH < ~1.5. В таких условиях, в соответствии с данными [7], доминирующей формой Pd(II) является $[PdCl_4]^{2-}$ Pt(IV) – $[PtCl_6]^{2-}$ и $[Pt(OH)Cl_5]^{2-}$. Экспериментально определяли значения pH, равновесной концентрации $[PdCl_4]^{2-}$ и суммы равновесных концентраций $[PtCl_6]^{2-}$ и $[Pt(OH)Cl_5]^{2-}$ в растворе [7]; равновесные концентрации комплексов в фазе сорбента рассчитывали по разности исходных и равновесных концентраций хлорокомплексов в растворе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость $\lg D_{Pd(II)}$ и $\lg D_{Pt(IV)}$ от pH и pMe представлены на рис. 2. Постоянство значений $\lg D_{Pd(II)}$ в исследованном интервале pH подтверждает преобладающее представительство Pd(II) в виде $[PdCl_4]^{2-}$. Увеличение $\lg D_{Pt(IV)}$ с ростом pH можно объяснить ростом концентрации $[Pt(OH)Cl_5]^{2-}$ и взаимодействием этих ионов с протонированными ФГ ВИОН АН-1. Увеличение $\lg D_{Me}$ с ростом pMe является при условии постоянства механизма сорбции в условиях эксперимента общей закономерностью для хемосорбционных систем.

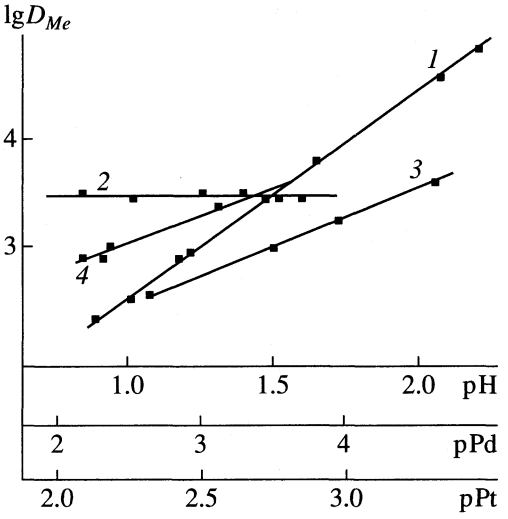


Рис. 2. Зависимости логарифмов коэффициентов распределения палладия (*1*, *2*) и платины (*3*, *4*) от pPd (*1*), pPt (*3*) и pH (*2*, *4*).

В исследуемых системах в общем случае необходимо учитывать равновесия: образования аквахлорокомплексов и их кислотной диссоциации, обмена хлорид-ионов на хлоро-, аквахлоро- и гидроксохлорокомплексы, комплексообразования в фазе сорбента с участием ФГ ВИОН АН-1. Обработка экспериментальных данных с использованием различных моделей показала, что в случае Pd(II) равновесный состав системы практически полностью определяется равновесием ионного обмена:

$$2\overline{Cl^-} + [PdCl_4]^{2-} = \overline{[PdCl_4]}^{2-} + 2Cl^-,$$

$$K(Cl^-/[PdCl_4]^{2-});$$

в случае Pt(IV) равновесиями:

$$[PtCl_6]^{2-} + H_2O = [Pt(H_2O)Cl_5]^- + Cl^-,$$

$$[Pt(H_2O)Cl_5]^- = [Pt(OH)Cl_5]^{2-} + H^+,$$

$$\overline{RPyH^+} + \overline{Cl^-} + [Pt(OH)Cl_5]^{2-} + Na^+ =$$

$$= \overline{[Pt(RPy)Cl_5]^-} + \overline{Na^+} + Cl^- + H_2O,$$

Значения логарифмов констант комплексообразования Ag^+ и Ni^{2+} с ФГ ВИОН АН-1 и обмена Cl^- на $[PdCl_4)^{2-}$ и $[PtCl_6]^{2-}$ при различных ионных силах

μ	$\lg\beta(Ag^+)$	$\lg\beta(Ni^{2+})$	$\lg K(Cl^-/[PdCl_4)^{2-})$	$\lg K(Cl^-/PtCl_6]^{2-})$
0.096	3.84	0.38	3.25	1.30
0.48	3.96	0.04	3.72	1.71
0.96	4.19	–0.14	3.95	2.00
1.92	4.64	–0.16	4.11	2.36

или суммарным равновесием:

$$\overline{RPyH^+} + \overline{Cl^-} + [PtCl_6]^{2-} + Na^+ =$$

$$= \overline{[Pt(RPy)Cl_5]^-} + \overline{Na^+} + 2Cl^-, K(Cl^-/[PtCl_6]^{2-}).$$

Различие в механизме сорбции комплексов Pd(II) и Pt(IV) обусловлено различием в устойчивости хлоро- и аквахлорокомплексов этих металлов. Значения $\lg K(Cl^-/[ЭCl_n]^{2-})$ рассчитывали по уравнениям :

$$\lg K(Cl^-/[PdCl_4]^{2-}) = \lg D_{Pd(II)} - 2\lg D_{Cl^-},$$

$$\lg K(Cl^-/[PtCl_6]^{2-}) = \lg D_{Pt(IV)} - \lg D_{Na^+} + \lg D_{Cl^-} +$$

$$+ \lg[Cl^-] - \lg[\overline{RPyH^+}] - pH.$$

Расчет D_{Na^+}, D_{Cl^-},$[Cl^-]$ и $[\overline{RPyH^+}]$ проводили с использованием исходных экспериментальных данных и уравнений материального баланса. Значения $\lg K(Cl^-/[PdCl_4]^{2-})$ и $\lg K(Cl^-/[PtCl_6]^{2-})$ при различных ионных силах на фоне NaCl приведены в таблице.

Значение характеристик сорбции Ag^+, Pd(II) и Pt(IV) и характер их зависимости от pH, pMe и μ свидетельствуют о возможности эффективного использования ВИОН АН-1 для хемосорбционного извлечения ионов Ag^+ из слабокислых растворов и хлорокомплексов Pd(II) и Pt(IV) из кислых растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зверев М.П.* // Хим. волокна. 1989. № 3. С. 32.
2. *Хорошевский Ю.М., Подпружникова Е.В., Зареченский В.М., Зверев М.П.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. с. 864.
3. *Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. С. 336.
4. *Симанова С.А., Кукушкин Ю.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 5. С. 3.
5. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1971, 178 с.
6. *Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др.* Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972, 613 с.
7. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965. 976 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1529–1532

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.571

О ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛЕ ФТОРА

© 2000 г. В. Г. Цирельсон

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

Поступила в редакцию 12.10.99 г.

Особенности химической связи в молекуле фтора рассмотрены в терминах квантово-топологической теории. Показано, что характеристики распределения электронной плотности и плотности кинетической энергии в этой молекуле не отличаются качественно от таковых в других молекулах с ковалентной связью.

Среди соединений, стандартное описание химической связи в которых встречает те или иные затруднения (см. обсуждение в [1, 2]), привлекает внимание молекула F_2. Эта простая система характеризуется энергией диссоциации 31.80 ккал/моль [3], наименьшей в ряду гомоядерных двухатомных молекул, состоящих из атомов второго ряда периодической таблицы, причем метод Хартри–Фока не описывает ее связанное состояние. Силовая постоянная молекулы F_2 также невелика (4.45×10^5 дин/см [3]) и превышает в указанном ряду лишь таковую для молекулы B_2. Неэмпирические квантово-химические расчеты показывают [4–6], что так называемая стандартная деформационная электронная плотность (ЭП) – разность между ЭП молекулы F_2 и ЭП сферически-симметричных атомов F, помещенных в те же точки, где находятся ядра молекулы, – характеризуется глубокой отрицательной областью в межъядерном пространстве. Аналогичная функция при вычитании "подготовленных" к связыванию атомов F в валентных состояниях с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z$ имеет в этой области лишь небольшую избыточную плотность. Более того, лапласиан ЭП, отрицательность которого между ядрами служит, согласно [7], признаком ковалентной связи, оказался здесь по данным неэмпирического расчета молекулы F_2 в базисе 6-31G* [8] положительным. Все перечисленное привело к тому, что химическую связь в молекуле фтора иногда считают отличной от ковалентной связи в других двухатомных молекулах и более близкой к той, которая имеет место в молекуле Ne_2 [8, 9].

Цель настоящей работы – исследование особенностей химической связи в молекуле F_2 путем анализа деталей электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и плотности кинетической энергии, рассчитанных неэмпирически. Методом анализа выбрана квантово-топологическая теория химической связи Бейдера [7], оперирующая этими локальными величинами. Важной характеристикой, в частности, является лапласиан ЭП $\nabla^2(\mathbf{r})$. Имеющий размерность плотности энергии, он характеризует концентрацию ($\nabla^2\rho < 0$) или деконцентрацию ($\nabla^2\rho > 0$) электронов в молекулярном $\mathbf{r}$-пространстве. Концентрация электронов между ядрами типична для ковалентной связи, деконцентрация – для ионной, ван-дер-ваальсовой связи и т.д. Лапласиан ЭП также связывает два альтернативных выражения $K(\mathbf{r}) = -(1/2)\nabla^2\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}$ и $G(\mathbf{r}) = (1/2)\nabla\nabla'\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}$ для плотности кинетической энергии квантовой системы в терминах одноэлектронной матрицы плотности $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ [10, 11]

$$K(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) - (1/4)\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \equiv G(\mathbf{r}) + L(\mathbf{r}) \quad (1)$$

и фигурирует в локальном варианте теоремы вириала [7]

$$2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = -L(\mathbf{r}) \quad (2)$$

($V(\mathbf{r})$ – плотность потенциальной энергии). Функции $K(\mathbf{r})$ и $G(\mathbf{r})$ отличаются лишь локально, имея одно и то же среднее по молекуле значение [7], причем $K(\mathbf{r})$ – плотность кинетической энергии, описываемая соответствующим оператором в уравнении Шредингера – отражает все особенности квантовой кинетической энергии и может принимать положительные, отрицательные и бесконечные (на ядрах) значения. Квазиклассическая плотность $G(\mathbf{r}) > 0$ везде конечна. Таким образом, согласно [10], $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ описывает неклассическую часть плотности кинетической энергии.

Комбинируя (1) и (2), нетрудно убедиться, что локальная электронная энергия системы $H_e(\mathbf{r})$ выражается через $K(\mathbf{r})$:

$$H_e(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = -K(\mathbf{r}).$$

Таким образом, анализ функций $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, $K(\mathbf{r})$ и $G(\mathbf{r})$ важен для понимания особенностей химической связи в молекулах. Поскольку эти характеристики, вычисленные в критических точках в

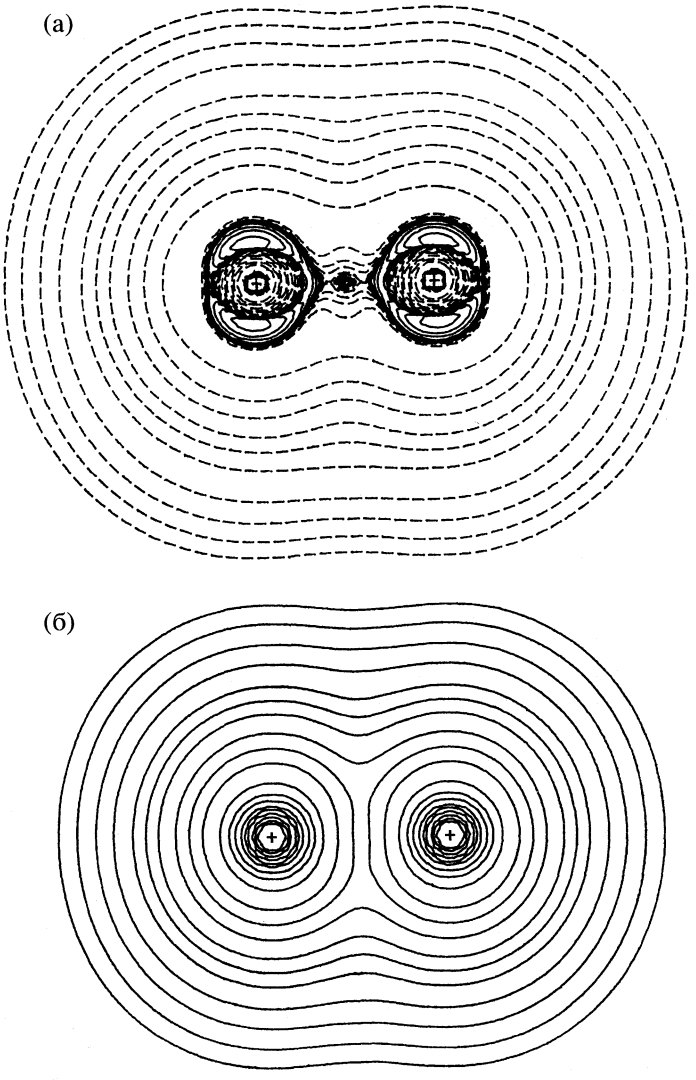
Характеристики (а. е.) электронной плотности и плотности кинетической энергии в критической точке связи молекулы фтора (E – полная энергия)

Характеристика	HF/6-21G*	HF/6-311 ++ (2*d*)	HF/6-311 ++ (3*df*)	Характеристика	HF/6-21G*	HF/6-311 ++ (2*d*)	HF/6-311 ++ (3*df*)
$-E$	198.4432	198.7475	198.7491	K_b	0.105	0.306	0.364
R	2.5659	2.5124	2.5033	L_b	−0.187	−0.039	0.011
ρ_b	0.313	0.367	0.386	$-\lambda_\perp$	0.736	0.975	1.118
$\nabla^2\rho_b$	0.749	0.154	−0.045	$\lambda_\parallel$	2.221	2.104	2.190
G_b	0.292	0.345	0.353				

ЭП (точках, где $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$), в концентрированной форме описывает характер межатомных взаимодействий [6], мы уделим им особое внимание при исследовании молекулы F_2.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Распределение ЭП молекулы F_2 было рассчитано с помощью программы GAUSSIAN 92 [12]. Важным обстоятельством, которое следовало ис-



Лапласиан электронной плотности (а) и плотность кинетической энергии $G(\mathbf{r}) > 0$ (б) в плоскости молекулы F_2 (а. е.). Шаг изолиний равен ±0.002, ±0.004, ±0.008, ±0.02, ±0.04, ±0.08 и т.д. Отрицательные значения лапласиана электронной плотности изображены непрерывными линиями.

ключить, решая поставленную задачу, было влияние используемого базисного набора на характеристики ЭП. Поэтому расчеты неэмпирическим методом Хартри–Фока были проведены в нескольких последовательно увеличивающихся базисах: HF/6-21G*, HF/6-311++(2*d*) и HF/6-311++(3*df*). Для учета электронной корреляции, игнорируемой в методе Хартри–Фока, в тех же базисах были также проведены расчеты, основанные на теории возмущений Мёллера–Плессета [13] четвертого порядка (MP4). Лапласиан ЭП и плотность кинетической энергии $G(\mathbf{r})$ рассчитывались по программам SADDLE и EXTREMEG из комплекса программ AIMPAC [14].

Результаты расчетов сведены в таблицу: все величины относятся к единственной критической точке в F_2, расположенной в центре межъядерного расстояния – критической точки связи [7]. Карты распределений лапласиана ЭП и плотности кинетической энергии $G(\mathbf{r})$ в плоскости молекулы приведены на рисунке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для критической точки между ядрами в F_2 характерна отрицательная кривизна ЭП в направлениях, перпендикулярных межъядерному вектору, и положительная – вдоль него. Величины $\lambda_\perp$ и $\lambda_\parallel$ – собственные значения гессиана ЭП в критической точке связи – описывают степени концентрации здесь электронов по направлению к межъядерному вектору ($\lambda_\perp < 0$) и смещения электронов от центра связи к атомным бассейнам ($\lambda_\parallel > 0$). Как видно из таблицы, величина $\lambda_\parallel$ слабо зависит от базиса, тогда как зависимость $\lambda_\perp$ от базиса значительна. При этом широкий базис, включающий диффузные *f*-функции, выявил наличие более сильного смещения электронов к линии связи в F_2, чем предполагалось ранее [8]. Такое распределение электронов вдоль линии связи характерно для ковалентной связи [1, 7].

Учет корреляции электронов по теории возмущений Мёллера–Плессета привел к увеличению межъядерного расстояния (до 2.5384 а. е. или 1.3962 Å в методе MP4/6-311++(3*df*)), понизил энергию молекулы на 0.26% и незначительно уменьшил величину ЭП в критической точке, практически не изменив кривизну $\lambda_\parallel$ и распределение $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в целом. В итоге описанная выше картина не изменилась: и при учете корреляции отрицательный лапласиан ЭП в центре связи наблюдался только в базисе 6-311++(3*df*). Таким образом, учет диффузных базисных функций для описания химической связи в F_2 более важен, чем учет корреляции электронов. К такому же выводу пришли авторы работы [9], поэтому далее мы будем обсуждать лишь результаты метода HF/6-311++(3*df*).

Рассматривая двухатомные молекулы с различными типами химической связи, Бейдер обнаружил, что для ковалентной (в традиционном понимании) связи характерны значения в критической точке связи $\rho_b > 0.2$ а. е., $|\lambda_\perp|/\lambda_\parallel > 0.75$, $\nabla^2\rho_b < 0$ и $G_b/\rho_b < 1$ [4, 5]. Наш расчет показывает, что в молекуле F_2 значения $\rho_b = 0.386$, $|\lambda_\perp|/\lambda_\parallel = 0.51$, $\nabla^2\rho_b = -0.045$ и $G_b/\rho_b = 0.915$ (все величины даны в атомных единицах), т.е. эта молекула по характеристикам химической связи более близка к молекуле O_2 ($\rho_b = 0.551$, $|\lambda_\perp|/\lambda_\parallel = 0.76$, $\nabla^2\rho_b = -1.013$ и $G_b/\rho_b = 0.880$), чем к Ne_2 ($\rho_b = 0.037$, $|\lambda_\perp|/\lambda_\parallel = 0.17$, $\nabla^2\rho_b = 1.354$ и $G_b/\rho_b = 2.52$). Данные для двух последних молекул получены в [8] при использовании слейтеровского базиса, близкого к хартри-фоковскому пределу.

Распределения лапласиана ЭП и квазиклассической плотности кинетической энергии $G(\mathbf{r})$ в совокупности (см. рисунок) показывают, что кинетические квантовые эффекты в молекуле F_2 наиболее сильно проявляются в районе атомных бассейнов и лишь в небольшой степени – в центре связи F–F. Они увеличивают плотность кинетической энергии электронов $K(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + L(\mathbf{r})$ в районе неподеленных электронных пар и уменьшают ее в атомных остовах. Электронная энергия H_e в критической точке отрицательна и равна −0.364 а. е. Сравнение этой величины с соответствующими значениями H_e в молекулах O_2 и Ne_2 (−0.738 и +0.007 а. е.) показывает, что молекула F_2 и по этой характеристике близка к O_2, а не к Ne_2.

Совокупность приведенных фактов позволяет заключить, что образование молекулы F_2 сопровождается доминирующей внутриатомной перестройкой электронной структуры, тогда как переток электронов в межъядерное пространство, обусловленный межатомным взаимодействием, невелик. Вследствие этого энергия диссоциации молекулы мала. Это, в частности, объясняет отрицательность стандартной ЭП в центре связи F–F. Лапласиан ЭП в центре связи отрицателен, как и для всех других двухатомных молекул с ковалентной связью [1–2, 8], хотя величина $-\nabla^2\rho$ невелика, а отрицательная область $\nabla^2\rho$ охватывает лишь небольшой объем вокруг критической точки в центре связи F–F [5] и трудности в определении здесь знака $\nabla^2\rho$ (отметим, что в родственной молекуле Cl_2 таких проблем нет [15, 16]). В целом же особенности ЭП и плотности кинетической энергии в молекуле F_2 качественно не отличаются от таковых в двухатомных молекулах с ковалентной связью.

Автор благодарит Национальный исследовательский совет Канады за Международную научную премию и возможность провести исследования в Университете МакМастер (г. Гамильтон, Онтарио) и проф. Р. Бейдера за обсуждение результатов работы и гостеприимство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tsirelson V.G., Ozerov R.P.* Electron density and bonding in crystals. Bristol and Philadelphia: Inst. Phys. Publ., 1996. 517 p.
2. *Цирельсон В.Г.* Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах. М.: ВИНИТИ, 1993. 268 с.
3. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
4. *Bader R.F.W., Henneker W.H., Cade P.E.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 3341.
5. *Kunze K.L., Hall M.B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 7617.
6. *Schwarz W.H.E., Lin H.L., Irle S., Niu J.E.* // J. Mol. Structure (Theochem). 1992. V. 255. P. 435.
7. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules – A Quantum Theory. Oxford: Oxford Univ. Press, 1990. 435 p.
8. *Bader R.F.W., Essen H.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 1943.
9. *Bader R.F.W., Johnson S., Tang T.-H., Popelier P.L.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 15398.
10. *Bader R.F.W., Preston J.T.* // Intern. J. Quant. Chem. 1969. V. 3. P. 327.
11. *Tal Y., Bader R.F.W.* // Ibid. 1978. V. 12. P. 153.
12. *Frisch M.J., Trucks G.W., Head-Gordon M. et al.* // GAUSSIAN 92. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 1992.
13. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. 560 с.
14. AIMPAC: a suite of programs for the theory of atoms in molecules / Ed. by R.F.W. Bader. Hamilton: McMaster University (Canada), 1993.
15. *Выбойщиков С.Ф., Масунов А.Э., Стрельцов В.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 2024.
16. *Tsirelson V.G., Zou P.-F., Tang T.-H., Bader R.F.W.* // Acta Cryst. 1995. V. A51. P. 143.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1533–1534

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

ИОНООБМЕННЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛЯРИЗОВАННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

© 2000 г. Д. А. Свешникова

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт проблем геотермии, Махачкала

Поступила в редакцию 19.10.99 г.

Изучено влияние электрохимической обработки угля КМ-2 на его ионообменные и комплексообразующие свойства. Показано, что анодная поляризация активированного угля увеличивает его сорбционную емкость по ионам стронция и селективность извлечения этих ионов из растворов щелочных и щелочно-земельных металлов.

Ранее [1] показано, что электрохимическая обработка активированного угля КМ-2 приводит к количественным и качественным изменениям поверхностных функциональных групп, зависящим от условий поляризации (плотность и направление тока, pH раствора). Разнообразие образующихся в результате такой обработки кислых поверхностных оксидов влияет на адсорбционные свойства полученных углей [2]. Различие в прочности связи с поверхностью адсорбированных на таких сорбентах ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} [2] может свидетельствовать о том, что в данных системах возможен как ионный обмен, так и часто сопровождающее его комплексообразование.

Цель настоящей работы – исследование ионообменных и комплексообразующих свойств угля КМ-2, подвергнутого анодной поляризации при различных условиях.

Методика поляризации активированного угля КМ-2, определения количества и констант диссоциации поверхностных функциональных групп аналогична описанной в [1]. Концентрационные константы обмена ионов щелочных и щелочноземельных металлов на водород определяли методом потенциометрического титрования угля растворами гидроксидов натрия, калия, стронция, кальция [3, 4], концентрация которых составляла 0.02 г-экв/л; до постоянного объема (40 мл) растворы доводили 0.02 н. растворами хлоридов соответствующих металлов. Константы обмена ($K_{обм}$) рассчитывали по уравнению [4, 5]

$$K_{обм} = [RMe]^{1/z}[H^+]/[RH][Me^{z+}]^{1/z}.$$

Из этих данных по уравнению $K_{31} = K_{32}K_{21}$ получали константы обмена двух любых ионов [3]. Константы нестойкости поверхностных комплексов определяли по уравнению [5]

$$K_{нест} = K^z_{дис}/K_{обм}.$$

Адсорбцию исследуемых катионов оценивали по убыли их в растворе методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Концентрационные константы обмена щелочных и щелочно-земельных металлов на водород представлены в табл. 1. Вследствие зависимости величин $K_{обм}$ от pH раствора и степени заполнения [5, 6] исследования проводились при одинаковых значениях pH и близких степенях заполнения.

Как видно из табл. 1, константы обмена Me^{z+}–H^+ для всех исследованных ионов меньше единицы, что отмечалось и другими авторами [5, 6]. Кон-

Таблица 1. Режимы обработки и константы обмена Me^{z+}–H^+, $Me_1^{z_1+}$–$Me_2^{z_2+}$

Опыт	pH	i, мА/г	Константы обмена при pH 8.3								
			K^+–H^+	Na^+–H^+	Ca^{2+}–H^+	Sr^{2+}–H^+	Ca^{2+}–Na^+	Ca^{2+}–K^+	Sr^{2+}–Na^+	Sr^{2+}–K^+	Ca^{2+}–Sr^{2+}
1	исходный уголь		1.4×10^{-8}	1.1×10^{-8}	1.8×10^{-4}	4.0×10^{-6}	16360	12850	363	285	45
2	10.5	13.0	8.4×10^{-9}	6.7×10^{-9}	3.8×10^{-5}	1.5×10^{-4}	5670	4520	22380	17850	0.25
3	10.5	60.0	7.4×10^{-9}	5.8×10^{-9}	2.1×10^{-5}	7.5×10^{-5}	3620	2830	12900	10200	0.28
4	1.4	13.0	2.9×10^{-9}	2.3×10^{-9}	1.2×10^{-5}	5.4×10^{-6}	5210	4130	2340	1860	2.22
5	1.4	60.0	2.7×10^{-9}	2.1×10^{-9}	6.9×10^{-5}	4.5×10^{-5}	32850	25500	21420	16600	1.53

Примечание. Указаны значения pH раствора, в котором проводили поляризацию и плотности тока.

Таблица 2. Константы нестойкости ($K_{нест} \times 10^8$) поверхностных комплексов Me^{2+} – уголь (нумерацию опытов см. табл. 1)

Опыт	Ca^{2+}	Sr^{2+}
1	1.5	67
2	7.8	1.7
3	12	3.4
4	22	47
5	3.7	5.7

станты обмена ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} на ионы водорода различаются между собой (в некоторых случаях на ~2 порядка) и на несколько порядков превышают соответствующие константы обмена для щелочных металлов. Причем анодная поляризация в щелочном растворе (особенно плотностью тока 13 мА/г) существенно увеличивает $K_{Sr^{2+}-H^+}$ (~ на 2 порядка), снижая при этом величину $K_{Ca^{2+}-H^+}$, что создает предпосылки для селективного извлечения ионов Sr^{2+} активированным углем КМ-2, подвергнутым предварительной анодной поляризации. Вычисленные из экспериментальных констант обмена Me^{z+}–H^+ взаимные константы обмена ионов щелочно-земельных металлов на катионы щелочных достигают значений 10^2–10^4.

Последовательность величин $K_{обм}$ находится в хорошем согласии с рядами адсорбируемости этих катионов, определенными по адсорбционным данным

1) $Na^+ < K^+ < Sr^{2+} < Ca^{2+}$;

2) $Na^+ < K^+ < Ca^{2+} < Sr^{2+}$;

3) $Na^+ < K^+ < Ca^{2+} < Sr^{2+}$;

4) $Na^+ < K^+ < Sr^{2+} < Ca^{2+}$;

5) $Na^+ < K^+ < Sr^{2+} < Ca^{2+}$.

Сопоставление рядов адсорбируемости исследуемых ионов на исходном угле и на углях, подвергнутых анодной поляризации показывает, что поляризация угля КМ-2 в щелочном растворе (pH 10.5) приводит к изменению положения Sr^{2+} в этом ряду.

Расчет условных констант нестойкости (табл. 2) показал, что ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} дают довольно прочные комплексы с поверхностью угля (как исходного, так и подвергнутого электрохимической обработке).

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что предварительная анодная поляризация активированного угля КМ-2 приводит к возрастанию величины адсорбции и прочности связи с поверхностью ионов Sr^{2+} и уменьшению таковых значений для ионов Ca^{2+}. Это может быть использовано для разработки методов селективного извлечения Sr^{2+} из растворов, содержащих как ионы щелочных металлов, так и ионы Ca^{2+}. Кроме того, предварительная анодная поляризация угля КМ-2 приводит к увеличению его сорбционной емкости по ионам Sr^{2+} от 1 мг-экв/г для неполяризованного материала до 2.2 мг-экв/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Свешникова Д.А., Абакаров А.Н., Дрибинский А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1439.
2. *Абакаров А.Н., Свешникова Д.А., Дрибинский А.В., Гафуров М.М.* // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1444.
3. *Алексеенко А.Н., Сенявин М.М.* // Там же. 1967. Т. 41. № 3. С. 590.
4. *Алексеенко А.Н., Васильева Н.М., Сенявин М.М. и др.* // Там же. 1971. Т. 45. № 1. С. 111.
5. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. 196 с.
6. *Тарковская И.А., Стражеско Д.Н., Томашевская А.Н., Гращенкова Л.Н.* // Укр. хим. журн. 1973. Т. 39. № 3. С. 237.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 8, с. 1535–1536

ХРОНИКА

ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ ШКОЛА-СЕМИНАР "ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИИ"

12–13 июня 1999 г. в Бирске на базе Бирского государственного педагогического института (БирГПИ) проходила Всероссийская научно-практическая школа-семинар "Обратные задачи химии". В качестве организаторов выступили Министерство образования РФ, Государственный комитет Республики Башкортостан (РБ) по науке, высшему и среднему профессиональному образованию, Академии наук РБ, Уфимский научный центр (УНЦ) РАН, БирГПИ. Школа-семинар была посвящена 60-летию БирГПИ (1939–1999), в оргкомитет входили известные ученые–химики, физики и математики, представляющие Институт органической химии (ИОХ) УНЦ РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), Башкирский государственный университет (БГУ), БирГПИ, председатель оргкомитета – академик РАН Ю.Б. Монаков.

Тематика, связанная с обратными задачами химии, в настоящее время достаточно активно развивается. Одна из основных решаемых задач – идентификация механизмов сложных химических реакций. Трудности решаемых задач связаны с недоинформативностью измерений, зачастую с невозможностью на их основе однозначной идентификации механизмов многостадийных реакций. К решению обратных задач привлекаются методы квантовой химии, теории строения вещества, различных типов спектроскопии, химической кинетики и термодинамики. Используются современные математические методы – качественная теория дифференциальных уравнений, математическая теория оптимизации, вычислительная математика. Все это нашло отражение в программе Школы-семинара.

Значительная часть докладов была посвящена использованию при решении обратных задач ставшего уже классическим метода регуляризации по А.Н. Тихонову. Лекция проф. А.Г. Яголы была посвящена общим вопросам решения нелинейных некорректных задач и основам теории регуляризации А.Н. Тихонова. Г.М. Курамшиной были изложены общие постановки обратных задач колебательной спектроскопии и новые подходы к их решению на основе теории регуляризации с использованием данных квантовомеханических расчетов. В лекции проф. С.М. Усманова (БирГПИ) были рассмотрены обратные задачи релаксационной спектроскопии. Разработано математическое обеспечение решения таких задач, накоплен значительный опыт анализа конкретных измерений. Группа докладов из БирГПИ была посвящена решению конкретных задач: численному решению обратных задач самодиффузии (Э.Д. Шакирьянов и С.М. Усманов), анализу приборного расширения гель-хроматограмм (И.И. Латыпов, Е.С. Усманов и А.Р. Набиуллин), обратной задаче рассеяния (Ф.Б. Нурлыгаянов и А.А. Сафин), автоматизации обработки измерений на основе методов регуляризации (С.М. Усманов и И.И. Латыпов), обратным задачам ионной имплантации (С.Ю. Лукащук, Уфимский государственный авиационный технический университет).

В большой группе докладов рассмотрено математическое моделирование полимерных процессов. Эти исследования проводятся под руководством академика РАН Ю.Б. Монакова объединенным коллективом исследователей из ИОХ УНЦ РАН, Охтинского НПО "Пластполимер" (Санкт-Петербург), БирГПИ и БГУ. В лекции Н.Н. Сигаевой, В.П. Будтова и Ю.Б. Монакова были обсуждены обратные задачи ионно-координационной полимеризации диенов и методы их исследования. Доклады Т.С. Усманова, С.И. Спивака, З.М. Сабирова, В.П. Будтова, Ю.Б. Монакова и Е.А. Широковой, Н.Н. Сигаевой, И.Р. Муллагалиева, И.А. Ионовой, А.Р. Кильдиярова, Ю.Б. Монакова посвящены распределению по кинетической активности центров полимеризации лантансодержащих и ванадиевых каталитических систем. Анализ проводился на основе экспериментальных данных, полученных в лаборатории стереорегулярных полимеров ИОХ УНЦ РАН. В качестве метода моделирования также использовался метод регуляризации. При решении задач использованы математическое обеспечение и конкретный опыт, накопленный в проблемной лаборатории математического моделирования БирГПИ.

В группе докладов, посвященных обратным задачам химической кинетики, был отражен опыт исследований, проводящихся на кафедре математического моделирования. В лекции проф. С.И. Спивака дан анализ информативности кинетических измерений при решении задач идентификации многостадийных реакций и уровня однозначности решения. Доклад Р.М. Асадуллина посвящен исключению неизмеряемых концентраций в системах дифференциальных уравнений нестационарной химической кинетики. В докладе А.М. Ваймана,

А.В. Тропина, Г.К. Галиной, В.Д. Комиссарова и С.И. Спивака обсуждены методы редукции систем дифференциальных уравнений химической кинетики к системам меньшей размерности. Предлагается схема выделения неинформативных стадий сложных механизмов реакций. В работе Р.Х. Бахитовой, С.И. Спивака, С.М. Усманова анализируются погрешности кинетических измерений при решении обратных задач.

Состав Школы-семинара был достаточно представителен. Среди участников были ученые Москвы, Санкт-Петербурга, Чебоксар, академических институтов и высших учебных заведений Башкортостана, академик РАН, около 10 докторов и 25 кандидатов наук. Выпущен сборник полных текстов лекций и докладов Школы-семинара. На заключительном заседании было принято решение о регулярном проведении таких Школ-семинаров с периодичностью раз в два года.

Г.М. Курамшина, С.И. Спивак, С.М. Усманов

Сдано в набор 21.02.2000 г. Подписано к печати 15.06.2000 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.5 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 388 экз. Зак. 3759

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук,
Отделение общей и технической химии РАН

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6