ISSN 0044-4537
Том 74, Номер 12
Декабрь 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 № 12 2000 Декабрь

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: 117810 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 74, номер 12, 2000

К семидесятилетию "Журнала физической химии"
В. М. Грязнов 2119

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Расчет термохимических свойств Bi_2O_5 и BiO_2
Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин, Н. В. Белоусова 2124

Термодинамические свойства моногидрата этилендиаминдиянтарной кислоты в области 0–330 K
Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев, В. П. Васильев 2129

Фазовые равновесия раствор–твердое тело в системах фуллерен C_{60}–фуллерен C_{70}–$C_6H_5CH_3$ при 25°C и фуллерен C_{60}–фуллерен C_{70}–*о*-$C_6H_4(CH_3)_2$ при 80°C
А. Н. Пономарев, Б. М. Аксельрод, В. Т. Барченко, В. П. Белоусов, З. С. Егорова, И. В. Игонченков, А. Ю. Исаков, О. Ю. Кутьева, В. А. Никитин, Д. В. Никитин, С. В. Рузаев, А. В. Румянцев, О. С. Туляков, Н. А. Чарыков, М. Е. Юдович, А. Л. Юрин 2134

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Каталитические свойства породы из устья фумаролы и конденсатов газов вулкана Кудрявый
М. А. Ряшенцева, Ф. И. Шадерман, Г. С. Штейнберг 2138

Роль воды в окислении фуллерена C_{60} молекулярным кислородом
Н. Н. Зенин, А. Н. Пушкин, А. П. Руденко, А. А. Беззубов, О. В. Болталина 2142

Физико-химическое обоснование безотходной технологии разделения изотопов азота
А. М. Толмачев, Е. Н. Егоров, А. А. Размадзе, М. И. Годовикова 2148

Изучение низкотемпературного окисления манганата лития(III) методом магнитной восприимчивости
В. В. Карелина, В. С. Горшков, Я. Н. Блиновсков, Д. Г. Келлерман 2153

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Экстраполяционные уравнения для расчета объемных свойств жидких *н*-алканов и *н*-спиртов
В. Н. Карцев, В. В. Цепулин, Л. С. Штыкова 2158

Расчет термодинамических характеристик ионной ассоциации в индивидуальных растворителях
Ю. Я. Фиалков, В. Ю. Горбачев, Т. А. Каменская 2162

Диффузия макромолекул и молекул воды в разбавленных водных растворах полиэтиленоксида
В. А. Севрюгин, И. Ю. Асланян, В. Д. Скирда 2167

Параметры парного взаимодействия в уравнении Питцера для неводных растворов электролитов
Л. П. Сафонова, А. Н. Кинчин, А. М. Колкер 2173

Молекулярное рассеяние света и структура смесей бензола с толуолом
Л. В. Ланшина 2180

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Взаимосвязь между атомным объемом, межатомным расстоянием и структурным числом в кристаллических структурах простых веществ
А. М. Добротворский, Д. В. Широков 2184

Расчет координационных чисел для трехкомпонентной системы парными потенциалами взаимодействия в виде прямоугольной ямы
Б. Г. Абросимов, В. В. Голубев, С. Н. Демин 2190

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Донорно-акцепторные свойства твердофазных лигносульфонатов
Н. А. Макаревич, Н. И. Афанасьев, Г. М. Телышева, Ю. Б. Монаков 2195

Влияние предварительной обработки целлюлозы на термохимические характеристики процессов взаимодействия воды с поверхностью волокна
Н. В. Быканов, М. В. Улитин, А. И. Максимов, С. М. Кузьмин, В. И. Красухин 2203

Формы адсорбции, диссоциация и адсорболюминесценция кислорода на термически активированной поверхности оксида магния
Л. И. Иванкив, И. В. Кецман 2206

Адсорбционные свойства системы бромид лития–вода в порах расширенного графита, сибунита и оксида алюминия
Л. Г. Гордеева, Д. Рестучча, М. М. Токарев, Г. Каччиола, Ю. И. Аристов 2211

Экстракция фенилаланина жидким сульфокатионитом
И. В. Гаврилюк, З. И. Куваева, В. С. Солдатов 2216

Изучение структуры и поверхностных свойств кремнезема с привитыми фенильными группами методами ИК-спектроскопии, адсорбции и хроматографии
Т. М. Рощина, Н. К. Шония, Л. Е. Китаев, К. Б. Гуревич, А. А. Казьмина 2221

Поверхностные свойства диоксида циркония: адсорбция органических соединений посредством координационных и водородных связей
Н. В. Николенко, В. Г. Верещак, А. Д. Грабчук 2230

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Модель хроматографического удерживания анионных образцов в ион-парной обращенно-фазовой хроматографии
М. Д. Рухадзе, Г. С. Безарашвили, Ш. И. Сидамонидзе, Н. Г. Кокиашвили, Т. Г. Сараджишвили 2236

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Исследование методом ЭПР фотогенерации гидроксильных радикалов в водных растворах октакис(пиридиниометил)-фталоцианина титанила
Е. В. Пыхтина, Л. А. Уланова, М. А. Ковалева, В. М. Негримовский, Н. А. Кузнецова, О. Л. Калия, Е. А. Лукьянец 2240

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О перераспределении растворенного в бипористой грануле вещества при испарении растворителя
И. И. Абаржи 2248

Проблемы нестехиометрии $BaCuO_2$
Ю. Я. Сколис, М. Л. Ковба 2252

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Энтальпия изменения координационного числа иона двухвалентного железа при переходе из октаэдрической в квадратную координацию в кислородном окружении
Л. А. Резницкий 2258

Диссоциация гидрохлоридов этиловых эфиров α-аминокислот в растворителе вода–изопропанол
Н. В. Калинина, Л. В. Курицын, Л. Н. Хрипкова 2260

Кривая фазового равновесия жидкость–пар для *н*-бутанола
Г. В. Степанов, К. А. Шахбанов, А. Р. Расулов 2263

Вириальное уравнение состояния тетрафторида кремния
Д. А. Пряхин, А. Д. Буланов, В. В. Балабанов, В. М. Степанов 2265

Термохимические характеристики растворения цистеина в воде
Д. Л. Котова, О. И. Рожнова, В. Ф. Селеменев, Ю. С. Перегудов 2269

Расчет коэффициентов активности необменно сорбированных и фиксированного электролитов в фазе ионообменника
О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов, В. Ф. Селеменев 2272

Влияние электрического поля на испарение воды
Н. Н. Красиков 2275

Расчет среднеквадратичных смещений атомов в кристаллической решетке
В. И. Ивлев, В. В. Батин 2277

Экзоэлектронная эмиссия углеродных адсорбентов
В. А. Клюев, Р. Ш. Вартапетян, А. М. Волощук, Е. С. Ревина, Ю. П. Топоров 2279

Каталитическая активность и селективность превращений изопропанола на двойных фосфатах циркония и 3*d*-переходных металлах
С. Н. Йенеалем, С. Г. Гульянова, Т. К. Чехлова, М. М. Ермилова, А. И. Орлова, В. И. Петьков, А. Г. Тимакин 2281

Объемные свойства водных растворов тритона X-100
В. Н. Карцев, С. Н. Штыков, В. В. Цепулин, М. И. Малова, Л. С. Штыкова 2285

О влиянии давления сдвига на свойства молекулярной ньютоновской жидкости вблизи температуры кристаллизации
А. А. Сиротенко, А. А. Абрамзон 2289

Синергетическая модель гомогенного зарождения N-солитонов (дефектов) решетки неравновесной фононной системой
А. К. Емалетдинов, Л. Н. Алексеева 2293

Строение и колебательные спектры молекул $MHal_3$ (M = Sc, Y, La, Lu; Hal = F, Cl, Br, I) по данным неэмпирических расчетов методом CISD + Q
В. Г. Соломоник, О. Ю. Марочко 2296

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Выделение хлора при взаимодействии смеси озона и диоксида углерода с раствором хлорида натрия
А. В. Леванов, А. Р. Громов, Э. Е. Антипенко, А. В. Зосимов, В. В. Лунин 2299

ХРОНИКА

Ричард Мейлинг Баррер (К 90-летию со дня рождения) 2301

Христофор Степанович Багдасарьян (1908–2000) 2303

К сведению читателей и авторов 2304

Сдано в набор 21.06.2000 г. Подписано к печати 11.10.2000 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.6 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 392 экз. Зак. 4121

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

Contents

Vol. 74, No. 12, 2000

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

To the Seventieth Anniversary of Russian Journal of Physical Chemistry
V. M. Gryaznov 2119

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Calculations of the Thermochemical Properties of Bi_2O_5 and BiO_2
G. K. Moiseev, N. A. Vatolin, and N. V. Belousova 2124

The Thermodynamic Properties of Ethylenediaminedisuccinic Acid Monohydrate in the Temperature Range 0–330 K
T. G. Kulagina, B. V. Lebedev, and V. P. Vasil'ev 2129

Solution–Solid Phase Equilibria in the Fullerene C_{60}–Fullerene C_{70}–$C_6H_5CH_3$ and Fullerene C_{60}–Fullerene C_{70}–o-$C_6H_4(CH_3)_2$ Systems at 25 and 80°C, Respectively
A. N. Ponomarev, B. M. Aksel'rod, V. T. Barchenko, V. P. Belousov, Z. S. Egorova, I. V. Igonchenkov, A. Yu. Isakov, O. Yu. Kut'eva, V. A. Nikitin, D. V. Nikitin, S. V. Ruzaev, A. V. Rumyantsev, O. S. Tulyakov, N. A. Charykov, M. E. Yudovich, and A. L. Yurin 2134

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Catalytic Properties of Rock from Fumarole Mouth and Condensates of Gases of Volcano Kudryavyi
M. A. Ryashentseva, F. I. Shaderman, and G. S. Shteinberg 2138

The Role Played by Water in Oxidation of Fullerene C_{60} by Molecular Oxygen
N. N. Zenin, A. N. Pushkin, A. P. Rudenko, A. A. Bezzubov, and O. V. Boltalina 2142

A Physicochemical Justification of a Wasteless Technology for Separating Nitrogen Isotopes
A. M. Tolmachev, E. N. Egorov, A. A. Razmadze, and M. I. Godovikova 2148

A Magnetic Susceptibility Study of Low-Temperature Oxidation of Lithium Manganate(III)
V. V. Karelina, V. S. Gorshkov, Ya. N. Blinovskov, and D. G. Kellerman 2153

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Extrapolation Equations for Calculating the Volume Properties of Liquid *n*-Alkanes and *n*-Alcohols
V. N. Kartsev, V. V. Tsepulin, and L. S. Shtykova 2158

Calculations of the Thermodynamic Characteristics of Ionic Association in Pure Solvents
Yu. Ya. Fialkov, V. Yu. Gorbachev, and T. A. Kamenskaya 2162

Self-Diffusion of Macromolecules and Water Molecules in Dilute Aqueous Solutions of Polyethylene Oxide
V. A. Sevryugin, I. Yu. Aslanyan, and V. D. Skirda 2167

Pair Interaction Parameters in the Pitzer Equation for Nonaqueous Solutions of Electrolytes
L. P. Safonova, A. N. Kinchin, and A. M. Kolker 2173

Molecular Light Scattering and the Structure of Benzene–Toluene Mixtures
L. V. Lanshina 2180

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Interrelation between Atomic Volume, Interatomic Distance, and Structure Number in Crystalline Structures of Simple Substances
A. M. Dobrotvorskii and D. V. Shirokov 2184

Calculation of Coordination Numbers for a Three-Component System with a Pair Interaction Potential in the Form of a Rectangular Well
B. G. Abrosimov, V. V. Golubev, and S. N. Demin† 2190

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Donor-Acceptor Properties of Solid Lignosulfonates
N. A. Makarevich, N. I. Afanas'ev, G. M. Telysheva, and Yu. B. Monakov 2195

Cellulose Pretreatment Effects on the Thermochemical Characteristics of Water Interactions with the Surface of Fibers
N. V. Bykanov, M. V. Ulitin, A. I. Maksimov, S. M. Kuz'min, and V. I. Krasukhin 2203

Oxygen Adsorption Forms, Dissociation, and Adsorboluminescence on a Thermally Activated Surface of Magnesium Oxide
L. I. Ivankiv and I. V. Ketsman 2206

Adsorption Properties of the Lithium Bromide–Water System in Pores of Extended Graphite, Sibunit, and Alumna
L. G. Gordeeva, D. Restuccia, M. M. Tokarev, G. Cacciola, and Yu. I. Aristov 2211

Extraction of Phenylalanine by a Liquid Sulfocationite
I. V. Gavrilyuk, Z. I. Kuvaeva, and V. S. Soldatov 2216

A Study of Silica with Grafted Phenyl Groups by the IR Spectroscopy, Adsorption, and Chromatographic Methods
T. M. Roshchina, N. K. Shoniya, L. E. Kitaev, K. B. Gurevich, and A. A. Kaz'mina 2221

Surface Properties of Zirconium Dioxide: Adsorption of Organic Compounds via the Formation of Coordination and Hydrogen Bonds
N. V. Nikolenko, V. G. Vereshchak and A. D. Grabchuk 2230

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

A Model of the Chromatographic Retention of Anionic Samples in Reversed-Phase Ion-Pair Chromatography
M. D. Rukhadze, G. S. Bezarashvili, Sh. I. Sidamonidze, N. G. Kokiashvili, and T. G. Saradzhishvili 2236

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

An EPR Study of the Photogeneration of Hydroxyl Radicals in Aqueous Solutions of Octakis(pyridinomethyl)phthalocyaninotitanyl Octachloride
E. V. Pykhtina, L. A. Ulanova, M. A. Kovaleva, V. M. Negrimovskii, N. A. Kuznetsova, O. L. Kaliya, and E. A. Luk'yanets 2240

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Redistribution of a Solute in a Biporous Granule Involving Solvent Evaporation
I. I. Abarzhi 2248

Problems of Nonstoichiometry in the $BaCuO_2$ System
Yu. Ya. Skolis and M. L. Kovba 2252

SHORT COMMUNICATIONS

Enthalpy of Change in the Coordination Number of the Ferrous Iron Ion in Going from the Octahedral to the Tetragonal Coordination in an Oxygen Surrounding
L. A. Reznitskii 2258

Dissociation of Hydrochlorides of Ethyl Esters of α-Amino Acids in Water–Isopropanol Solvents
N. V. Kalinina, L. V. Kuritsyn, and L. N. Khripkova 2260

Liquid–Vapor Phase Equilibrium Curve for *n*-Butanol
G. V. Stepanov, K. A. Shakhbanov, and A. R. Rasulov 2263

Virial Equation of State for Silicon Tetrafluoride
D. A. Pryakhin, A. D. Bulanov, V. V. Balabanov, and V. M. Stepanov 2265

Thermochemical Characteristics of Dissolution of Cysteine in Water
D. L. Kotova, O. I. Rozhnova, V. F. Selemenev, and Yu. S. Peregudov 2269

Calculation of the Activity Coefficients in the Ionite Phase for Fixed Electrolytes and Electrolytes Sorbed in the Nonexchange Mode
O. N. Khokhlova, V. Yu. Khokhlov, and V. F. Selemenev 2272

Effect of an Electric Field on Water Evaporation
N. N. Krasikov 2275

Calculation of Root-Mean-Square Displacement of Atoms in Crystal Lattices
V. I. Ivlev and V. V. Batin 2277

Exoelectron Emission from Carbon Adsorbents
V. A. Klyuev, R. Sh. Vartapetyan, A. M. Voloshchuk, E. S. Revina, and Yu. P. Toporov 2279

Catalytic Activity and Selectivity of Combined Zirconium–3*d* Transition Metal Phosphates in Isopropanol Conversion
S. N. Ienealem, S. G. Gul'yanova, T. K. Chekhlova, M. M. Ermilova, A. I. Orlova, V. I. Pet'kov, and A. G. Timakin 2281

Bulk Properties of Aqueous Solutions of Triton X-100
V. N. Kartsev, S. N. Shtykov, V. V. Tsepulin, M. I. Malova, and L. S. Shtykova 2285

Effect of Shear Pressure on the Properties of a Molecular Newtonian Fluid near the Crystallization Point
A. A. Sirotenko and A. A. Abramzon 2289

Synergetic Model of Homogeneous Formation of N-Solitons (Defects) in a Crystal Lattice by a Nonequilibrium Phonon System
A. K. Emaletdinov and L. N. Alekseeva 2293

Molecular Structures and Vibrational Spectra of $MHal_3$ (M = Sc, Y, La, Lu; Hal = F, Cl, Br, I): Ab Initio Calculations by the CISD + Q Method
V. G. Solomonik and O. Yu. Marochko 2296

LETTERS TO EDITOR

Chlorine Emission during the Interaction of Ozone–Carbon Dioxide Mixtures with Sodium Chloride Solutions
A. V. Levanov, A. R. Gromov, E. E. Antipenko, A. V. Zosimov, and V. V. Lunin 2299

CHRONICLE

Richard Meiling Barrer (In Commemoration of the 90th Anniversary) 2301

Khristofor Stepanovich Bagdasar'yan (1908–2000) 2303

For Readers and Authors 2304

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2119–2123

К СЕМИДЕСЯТИЛЕТИЮ "ЖУРНАЛА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ"

© 2000 г. В. М. Грязнов

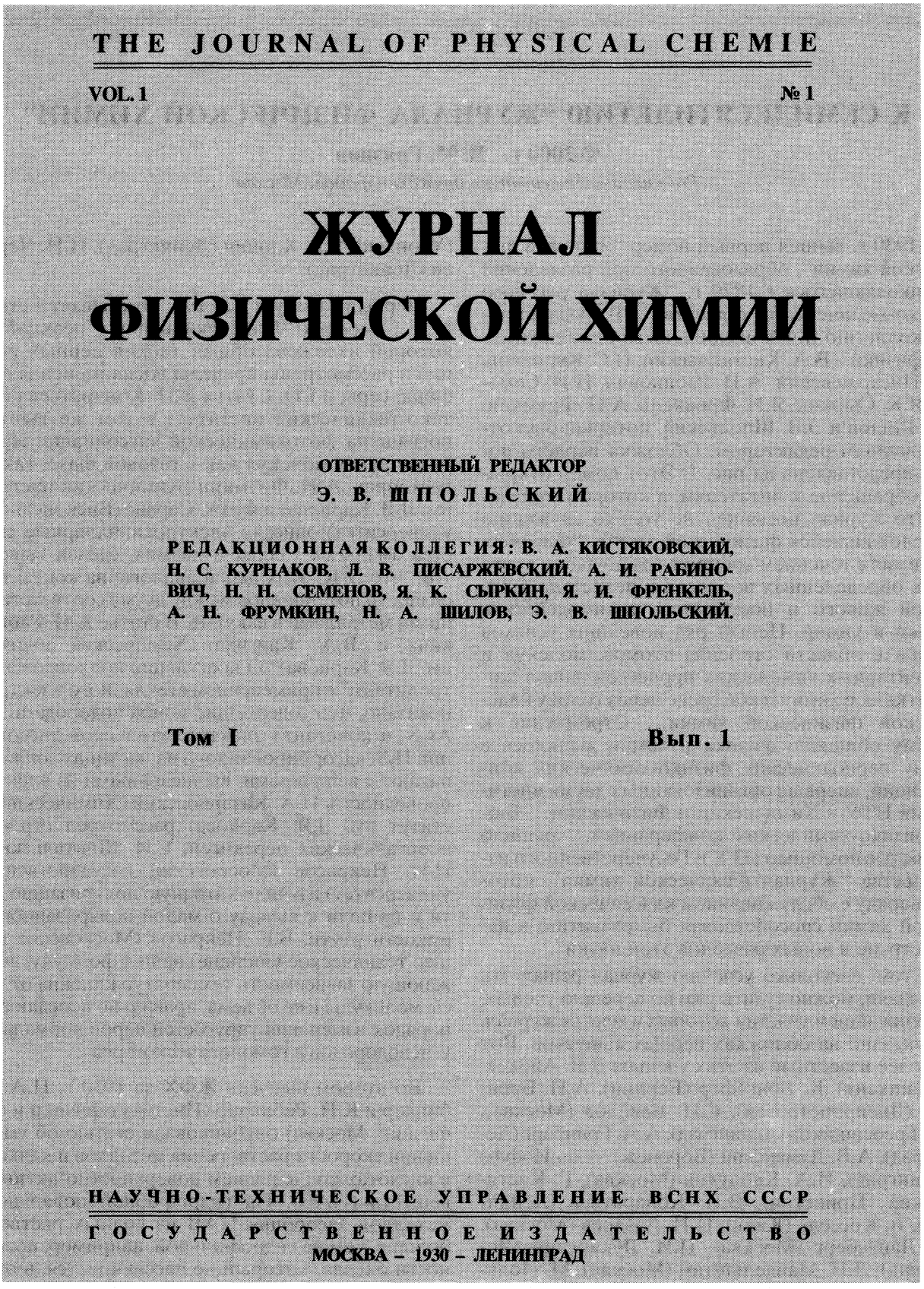
Российский университет дружбы народов, Москва

В 1930 г. вышел первый номер "Журнала физической химии", образованного при разделении публиковавшегося с 1879 г. "Журнала русского физико-химического общества". В редакционную коллегию ЖФХ входили выдающиеся химики и физики – В.А. Кистяковский, Н.С. Курнаков, Л.В. Писаржевский, А.И. Рабинович, Н.Н. Семенов, Я.К. Сыркин, Я.И. Френкель, А.Н. Фрумкин, Н.А. Шилов и Э.В. Шпольский, который был ответственным редактором. Обложка первого номера представлена на рис. 1. Этот номер открывает обращение к читателям, в котором отмечено, что журнал посвящен не только служению уже сложившейся физической химии. "Физическая химия с течением времени замкнулась в круге очень определенных вопросов и перестала быть ареной живого и постоянного взаимодействия физики и химии. Целый ряд новейших успехов физики в области строения атомов, молекул и элементарных химических процессов нашел живой отклик в химической среде через голову классической физической химии... Стремление к живому общению физики и химии вылилось в форму периодических физико-химических конференций, впервые организованных двумя институтами НТУ – Химическим и Физическим... Бюро физико-химических конференций... решило основать с помощью НТУ и Государственного издательства "Журнал физической химии", который наряду с обслуживанием классической физической химии способствовал бы развитию в нашей стране и новых разделов этой науки".

О том, насколько успешно журнал решал эти обе задачи, можно судить уже по перечню ученых, при ближайшем участии которых издается журнал, как указано на обложках первых выпусков. Вот наиболее известные из этих ученых: Д.В. Алексеев (Ташкент), К. Бонгефер (Берлин), А.И. Бродский (Днепропетровск), С.И. Вавилов (Москва), И.В. Гребенщиков (Ленинград), А.А. Гринберг (Ленинград), А.В. Думанский (Воронеж), А.Ф. Иоффе (Ленинград), И.А. Каблуков (Москва), Г. Кистяковский (Принстон), В.Н. Кондратьев (Ленинград), В. Коссель (Киль), П.И. Лазарев (Москва), Г.С. Ландсберг (Москва), П.И. Лукирский (Ленинград), Л.И. Мандельштам (Москва), М. Поланьи (Берлин), М.А. Рабинович (Киев), А.В. Раковский (Москва), П.А. Ребиндер (Москва), А.Н. Теренин (Ленинград), И.Е. Тамм (Москва), К. Фаянс (Мюнхен), В.Г. Хлопин (Ленинград), И.И. Черняев (Ленинград).

Первый выпуск ЖФХ открывает статья Н.Н. Семенова "Кинетика цепных реакций", в которой изложена общая теория цепных реакций и рассмотрены пределы воспламенения фосфора, серы и CO. Статья В.Н. Кондратьева (Физико-технический институт) в том же выпуске посвящена фотохимической диссоциации HgI_2 и ряда других молекул как в газовой фазе, так и в растворах. А.Н. Фрумкин (Химический институт им. Л.Я. Карпова) и Ф.Дж. Сервис (Висконсинский университет) описали электрокапиллярные свойства амальгам таллия и кадмия, сделав вывод о том, что ЭДС этих цепей аналогична контактной разности потенциалов между двумя соответствующими металлами в вакууме. В статье А.И. Рабиновича и В.А. Каргина (Химический институт им. Л.Я. Карпова) "О коагуляции коллоидов электролитами" с применением стеклянного электрода показано, что содержание ионов водорода в золе As_2S_3 и константа электролитической диссоциации H_2S, адсорбированного на частицах золя, совпадают с величинами, вычисленными из электропроводности. И.А. Казарновский (Химический институт им. Л.Я. Карпова) рассмотрел строение неорганических перекисей. Е.И. Шпитальский и Н.И. Некрасов (Московский государственный университет) изучили катодную поляризацию ртути и пришли к выводу о малой поляризационной емкости ртути. Б.В. Некрасов (Московское высшее техническое училище) нашел формулу, выражающую зависимость температур кипения от массы молекулы и ее объема, правильно передающую порядок изменения упругостей паров нормальных углеводородов в гомологическом ряду.

Во втором выпуске ЖФХ за 1930 г. П.А. Ребиндер и К.П. Ребиндер (Институт физики и биофизики, Москва) опубликовали статью об уменьшении скорости растворения металлов и кальцита в кислотах под влиянием поверхностно-активных веществ (ПАВ). На гидрофобной поверхности металлов адсорбция ПАВ из водных растворов больше, чем на гидрофильной, например, поверхности оксида, который не пассивируется, в отличие от металла. Н.И. Кобозев (Московский государственный университет) в статье "Активация молекул как химический процесс" предложил для


THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMIE

VOL. 1 № 1

ЖУРНАЛ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
Э. В. ШПОЛЬСКИЙ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ: В. А. КИСТЯКОВСКИЙ, Н. С. КУРНАКОВ, Л. В. ПИСАРЖЕВСКИЙ, А. И. РАБИНОВИЧ, Н. Н. СЕМЕНОВ, Я. К. СЫРКИН, Я. И. ФРЕНКЕЛЬ, А. Н. ФРУМКИН, Н. А. ШИЛОВ, Э. В. ШПОЛЬСКИЙ.

Том I Вып. 1

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ВСНХ СССР
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА – 1930 – ЛЕНИНГРАД

Рис. 1. Обложка первого номера "Журнал физической химии" за 1930 г.

нескольких реакций, в том числе для распада ацетона, механизм, первой стадией которого является разрыв одной связи с образованием из ацетона радикалов CH_3 и $COCH_3$. Их взаимодействие с молекулами исходного вещества может регенерировать эти радикалы, вызывая развитие цепных реакций. Б. Брунс и А.Н. Фрумкин (Химический институт им. Л.Я. Карпова) обнаружили, что адсорбция ионов Na^+ на платинированном угле, насыщенном водородом, вызывает переход ионов водорода в раствор, а при адсорбции ионов Na^+ на платинированном угле, насыщенном CO, часть CO, эквивалентная адсорбированному количеству ионов Na^+, превращается в CO_2. В.А. Киреев (Химический институт им. Л.Я. Карпова) рассмотрел методы определения теплоты испарения жидких смесей и показал, что более точным является измерение теплоты испарения смеси, а не ее компонентов и не расчет по упругостям насыщенного пара. Он также предложил новую полуэмпирическую формулу зависимости упругости насыщенного пара жидкости от температуры. А.В. Загулин, А.А. Ковальский, Д.И. Копп и Н.Н. Семенов (Государственная физико-техническая лаборатория, Ленинград) определили пределы воспламенения смесей $2H_2 + O_2$ и $2CO + O_2$. Рентгенографическое исследование Г.В. Курдюмовым отпущенной углеродистой стали показало, что при температурах выше 300°C образуется смесь кристалликов α-железа и Fe_3C. Последние медленно растут при 300–400°C.

Третий выпуск ЖФХ за 1930 г. открывает статья С.З. Рогинского и Л.В. Розенкевича (Государственный физико-технический рентгеновский институт, Ленинград) "К построению квантовой теории химической кинетики", в которой отмечены некоторые общие закономерности мономолекулярных реакций распада ряда веществ. П.И. Лукирский и А.И. Ечеистова (Государственный физико-технический институт, Ленинград) исследовали скачки потенциала в одно-, двух- и трехмолекулярных слоях стеариновой кислоты на поверхности золотого диска, из которых следует, что молекулы следующего слоя обращены к молекулам предыдущего слоя одинаковыми концами цепи. После подкисления поверхности диска скачок потенциала меняет знак вследствие ориентации молекул к диску другими концами цепей.

Через три года в первом выпуске ЖФХ была опубликована статья А.И. Соколика и К.И. Щелкина (Институт химической физики, Ленинград) об открытии и исследовании детонации в смесях метана с кислородом при низких начальных давлениях и их же предварительное сообщение о связи детонационной способности с разветвлением молекулы углеводорода, в частности об аномально низкой детонационной характеристике изооктана. А.Н. Теренин (Государственный оптический институт, Ленинград) рассмотрел спектральные признаки фотодиссоциации молекул, в том числе органических жидкостей. А.А. Гринберг (Институт платины, Ленинград) в статье "О кислотных и основных свойствах химических соединений" пришел к выводу, что кислотные свойства определяются прежде всего электростатическими факторами, обусловливающими прочность связи протона. У нейтральных молекул основные свойства определяются координационной ненасыщенностью центрального атома. А.В. Шубников (Минералогический институт, Ленинград) в статье "Кристалл как непрерывная среда", отражающей его доклад на VIII Физико-химической конференции, указал, что три взаимно перпендикулярных поля стоячих волн образуют пространственную решетку, не отличающуюся по симметрии от решетки кристалла кубической системы, и являются энергетической моделью материального кристалла. Через полгода после этого доклада П. Дебай опубликовал экспериментальное доказательство того, что поле звуковых волн ультравысокой частоты в жидкости может служить дифракционной решеткой для видимого света.

А.А. Баландин (Московский государственный университет) обнаружил изменение энергии активации дегидрирования циклогексана от 9850 до 16225 и 13700 кал/моль на никелевых катализаторах при изменении носителя от асбеста к оксиду алюминия и оксиду титана. Два последних катализатора близки к палладиевому не только по величине энергии активации указанной реакции, но и по отсутствию расщепления циклогексана до метана, наблюдаемого с катализаторами никель на асбесте. П.Д. Данков (Институт химической физики) исследовал каталитическую активность в гидрогенизации этилена тонких (10^{-6} см) слоев никеля, железа и платины, полученных возгонкой металла с накаливаемых током проволок на охлаждаемые стенки стеклянного сосуда. И.Л. Зельманов и А.И. Шальников (тот же институт) получили коллоидный раствор натрия в бутадиене совместной конденсацией в вакууме паров металла и растворителя и осуществили полимеризацию бутадиена при концентрации в нем натрия, равной 0.001%. М.М. Дубинин и Е.Д. Заверина исследовали адсорбцию растворенных веществ на различных активных углях и на некоторых из них обнаружили обращение правила Траубе при адсорбции нормальных одноосновных жирных кислот при переходе от полярного растворителя (вода) к неполярному (четыреххлористый углерод).

Пятый выпуск ЖФХ за 1933 г. был посвящен пятнадцатилетию Физико-химического института им. Л.Я. Карпова и открывался статьей директора этого института А.Н. Баха "К вопросу о цепном характере реакций разложения перекиси водорода", в которой показано, что предложенные Габером и Вильштеттером схемы цепных реакций для объяснения механизма действия пероксидазы и

Volume 73, Number 10
October 1999

ISSN: 0036-0244



RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY

Official English Translation of *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*

Editor-in-Chief
Vladimir M. Gryaznov

http://www.maik.rssi.ru

A Monthly Theoretical and Practical Journal of the Russian Academy of Sciences



МАИК "НАУКА/INTERPERIODICA" PUBLISHING

Рис. 2. Обложка английского издания "Журнала физической химии" № 10 за 1999 г., посвященного 275-летию Российской академии наук.

каталазы на H_2O_2 не соответствуют фактам. М.И. Темкин показал, что при адсорбции газа его давление, соответствующее половинному заполнению поверхности, равно упругости пара гипотетической конденсированной фазы, состоящей из адсорбирующего вещества, у которой теплота испарения равна теплоте адсорбции, а теплоемкость – теплоемкости адсорбированного слоя. А.А. Жуховицкий в статье "К теории адсорбции паров" развил метод описания промежуточной области адсорбции паров с учетом потенциала адсорбента и межмолекулярных сил адсорбата. В предельных случаях этот метод переходит в теорию Поляни и теорию капиллярной конденсации. А.И. Рабинович предложил новую адсорбционную теорию фотографического проявления, основанную на представлении о том, что органические проявители сильно адсорбируются на коллоидных частицах серебра, составляющих скрытое изображение, а на поверхности бромистого серебра адсорбируются очень слабо. Повышение концентрации проявителя вследствие адсорбции на зародышах скрытого изображения резко увеличивает скорость восстановления бромистого серебра в зернах скрытого изображения. Экспериментальные данные о том, что в скрытом изображении есть мелкокристаллическое бромистое серебро и коллоидально дисперсное металлическое серебро, катализирующее окисление проявителя, были доложены А.И. Рабиновичем на Международном конгрессе по научной и прикладной фотографии в Дрездене в 1931 г. В статье "К вопросу о кинетике бимолекулярных реакций в растворах" Я.К. Сыркин оценил длину пробега молекул в жидкостях и ее связь с коэффициентом диффузии, а также число столкновений растворенных молекул между собой.

Более 10 лет "Журнал физической химии" полностью переводился на английский язык издательством British Library и выходил под названием "Russian Journal of Physical Chemistry", а с 1993 г. осуществляется его одновременное издание на русском и английском языках в соответствии с Лицензионным соглашением Российской академии наук с издательством Interperiodica (США). В настоящее время в редакционной коллегии журнала академики РАН М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко, В.М. Грязнов, В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Р.З. Сагдеев, члены-корреспонденты РАН В.В. Азатян, А.Д. Изотов, Н.А. Смирнова, доктора химических наук М.Н. Варгафтик, В.В. Громов, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, Е.М. Кузнецова, А.А. Лопаткин, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский, А.П. Симонов, Н.Ф. Степанов, С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский. Членами Международного консультативного совета журнала являются профессора А.Г. 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). Обложка номера, посвященного 275-летию Российской академии наук, представлена на рис. 2. Журнал имеет постоянные рубрики: Химическая термодинамика и термохимия; Химическая кинетика и катализ; Физическая химия растворов; Строение вещества и квантовая химия; Физическая химия поверхностных явлений; Физическая химия процессов разделения; Хроматография; Фотохимия и магнетохимия; Биофизическая химия; Методы и техника физико-химических исследований; Прочие вопросы физической химии; Краткие сообщения; Письма в редакцию; Дискуссии. Публикуются рецензии на книги.

Премиями Международной академической издательской компании "Наука/Интерпериодика" за лучшие публикации 1998 г. отмечен цикл работ А.А. Бучаченко и Н.Ф. Степанова "Электронные состояния и свойства молекулярных систем атом благородного газа – молекула галогена", а в 1999 г. – статья Т.В. Ягодовской, А.Р. Громова, В.В. Лунина "Низкотемпературное взаимодействие системы HCl–вода с озоном", в которой получены доказательства участия стратосферных полярных облаков в разрушении озонового слоя Земли.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2124–2128

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.1

РАСЧЕТ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Bi_2O_5 И BiO_2

© 2000 г. Г. К. Моисеев*, Н. А. Ватолин*, Н. В. Белоусова**

**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург*

***Красноярская государственная академия цветных металлов и золота*

Поступила в редакцию 02.03.99 г.

С помощью различных приближенных методов проведена оценка ранее неизвестных термохимических свойств (S°_{298}, $C^\circ_{p,298}$), а также $\Delta_f H^\circ_{298}$ и температурной зависимости приведенной энергии Гиббса для конденсированных оксидов Bi_2O_5 и BiO_2. Полученные значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ сравнены с литературными данными.

Согласно [1–4], в системе Bi–O существуют конденсированные оксиды BiO, Bi_2O_3, BiO_2, и Bi_2O_5. Термохимические свойства и температурные зависимости приведенной энергии Гиббса (ТЗПЭГ) для BiO и Bi_2O_3 известны и находятся в банках данных ИВТАНТЕРМО и АСТРА.BAS [5, 6]. Для двух других оксидов обнаруженные нами в литературе термохимические свойства (табл. 1) недостаточны для того, чтобы с их помощью можно было рассчитать ТЗПЭГ.

Система Bi–O также исследована недостаточно полно, и поэтому ее диаграмма состояния до сих пор неизвестна [8]. Кристаллохимические характеристики оксидов BiO_2 и Bi_2O_5 в библиотеке ASTM отсутствуют; нет уверенности что эти фазы термодинамически стабильны. Основные исследования температур плавления и разложения составов, принимаемых за фазы BiO_2 и Bi_2O_5, выполнены в атмосфере воздуха в период до 1927 г. (см. [9–11]). Величины ΔG°_{298} для Bi_2O_4 и Bi_2O_5 равны соответственно –456.4 и –383.4 кДж/моль по данным [11]. Отсутствие ТЗПЭГ для Bi_2O_5 и BiO_2 не позволяет проводить достоверные термодинамические исследования систем с участием оксидов висмута, в частности, содержащих высокотемпературные сверхпроводники.

Цель настоящей работы – оценка неизвестных термохимических свойств, расчет ТЗПЭГ для Bi_2O_5 и BiO_2 и введение этих данных в банк данных АСТРА.OWN [6].

Bi_2O_5. Величину S°_{298} оценивали по эмпирической зависимости [12]

$$\lg S^\circ_{298} \approx 0.875 + 0.725 \lg n, \qquad (1)$$

где n – число атомов в молекуле, и по уравнению [13]

$$S^\circ_{298} \approx A \lg M + B, \qquad (2)$$

где M – молекулярная масса, A и B – эмпирические постоянные в ряду подобных соединений (имеются в виду значения S°_{298} для As_2O_5 и Sb_2O_5 по данным [14]). Среднее значение S°_{298} = 139.4 ± ± 10.8 Дж/(К моль) было принято за достоверное. Приращение энтальпии $H^\circ_{298} - H^\circ_0$ рассчитывали по уравнению [15]

$$H^\circ_{298} - H^\circ_0 \text{ (кал/г-ат)} \approx 204, \quad \bar{S}^\circ_{298} \exp(\bar{S}^\circ_{298}/23.5), \qquad (3)$$

Таблица 1. Термохимические свойства и термодинамические функции Bi_2O_5 и BiO_2 (a, b и c – коэффициенты уравнения: C_p, Дж/(К моль) = $a + 10^{-3}\, b\, T - 10^5\, c T^{-2}$

Оксид	$-\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(К моль)	$H^\circ_{298} - H^\circ_0$, кДж/моль	$T_{пл}$, К	a	b	c	$C_p (T > T_{ф.п})$, Дж/(К моль)
Bi_2O_5	728.1 185.0 [7]	139.3 ± 10.8	23.230	423 [3]	161.16	15.978	45.979	142.22
BiO_2	335.2	74.3 ± 7.7	11.784	573 [3] 538 [2] 578 [1]	69.07	13.432	3.700	75.60

где $\bar{S}^\circ_{298} = S^\circ_{298}/n$. Для определения зависимости $C_p(T)$ сначала оценивали величину $C^\circ_{p,298}$. Для этого использовали уравнение

$$C^\circ_{p,298} \approx A \lg M + B, \quad (4)$$

где M, A и B – те же, что и в уравнении (2). Значения $C^\circ_{p,298}$ для As_2O_5 и Sb_2O_5 были взяты из [14, 16]. Расчет $C^\circ_{p,298}(Bi_2O_5)$ проводился также с помощью соотношений

$$C^\circ_{p,298}(Bi_2O_5) \approx C^\circ_{p,298}(Bi_2O_3) + 2C^\circ_{p,298}(O),$$
$$C^\circ_{p,298}(Bi_2O_5) \approx 2C^\circ_{p,298}(BiO) + 3C^\circ_{p,298}(O), \quad (5)$$

где $C^\circ_{p,298}(Bi_2O_3)$ и $C^\circ_{p,298}(BiO)$ взяты из данных ИВТАНТЕРМО, а для оценки $C^\circ_{p,298}(O)$ использовалось соотношение

$$C^\circ_p(O),\ Дж/(K\ моль) \approx$$
$$\approx 20.04 + 4.07 \times 10^{-3}T - 9.42 \times 10^5 T^{-2} \quad (6)$$

(данные Йококава, частное сообщение); и эмпирическая зависимость [12]

$$C^\circ_p(O),\ кал/(K\ моль) \approx (7n + 2) - (1.16n - 1) \times$$
$$\times 10^{-3}T^{-1} + (1.333n - 66) \times 10^3 T^{-2}. \quad (7)$$

Среднее арифметическое значение $C^\circ_{p,298}(Bi_2O_5)$, полученное из этих оценок, равно 114.15 ± ± 5.6 Дж/(K моль). Оно было использовано для расчета $C_p(T)$ по методу [17]:

$$C_p(T),\ Дж/(K\ моль) =$$
$$= 161.161 + 15.978 \times 10^{-3}T - 45.979 \times 10^5 T^{-2}.$$

Согласно [3], Bi_2O_5 плавится при 423 K, теплоту плавления приняли равной нулю.

BiO_2. Для расчета S°_{298} использовали 1) метод Латимера [6], уравнение (1); 2) сравнение S°_{298} для веществ с формулой MeO_2 (Me = Hf, Sb, Pb, W – соседи по ряду, периоду и диагонали), т.е. вариант метода Биркенгейма [6]; 3) аддитивный метод:

$$S^\circ_{298}(BiO_2) \approx S^\circ_{298}(Bi_2O_3) - S^\circ_{298}(BiO),$$

$$S^\circ_{298}(BiO_2) \approx (S^\circ_{298}(Bi_2O_5) + S^\circ_{298}(Bi_2O_3))/4.$$

Сведения о стандартных энтропиях Bi_2O_3 и BiO взяты из банка данных АСТРА.BAS [5], а для Bi_2O_5 использованы данные, приведенные выше. Среднее арифметическое значение $S^\circ_{298}(BiO_2) =$ $= 74.3 \pm 7.7$ Дж/(K моль) приняли за достоверное.

Величины $C^\circ_{p,298}$ и $C_p(T)$ для BiO_2 определяли с помощью методов, описанных ранее. В результате расчетов получены $C^\circ_{p,298} = 68.9 \pm 4.1$ и $C_p(T)$, Дж/(K моль) $= 69.07 \pm 13.432 \times 10^{-3}T - 3.7 \times 10^5 T^{-2}$.

Приращение энтальпии $H^\circ_{298} - H^\circ_0$ рассчитали по уравнению (3). Температуру плавления BiO_2 приняли равной 573 K [3], а теплоту плавления – равной нулю. Для определения стандартной энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ_{298}$) Bi_2O_5 и BiO_2 использовали различные оценки и методики. Было принято, что для подобных оксидов соблюдаются приближенные соотношения:

$$T_{пл}(Sb_xO_y)/T_{пл}(Bi_xO_y) \approx$$
$$\approx \Delta_f H^\circ_{298}(Sb_xO_y)/\Delta_f H^\circ_{298}(Bi_xO_y) \quad (8)$$

Для оксидов Sb_xO_y использовали данные [14, 16]. Оценка значений $\Delta_f H^\circ_{298}$ для Bi_2O_5 и BiO_2 дала величины –566.4 и –213.4 кДж/моль.

Для расчетов величин $\Delta_f H^\circ_{298}$ использовали также универсальное правило линейной аппроксимации (УПЛА) [18]. Суть его применения для родственных соединений Bi_xO_y заключается в следующем.

Для каждого j-ого оксида Bi_xO_y величина $\Delta_f H^\circ_{298}$ образования из элементов (в кДж/моль) приводится к величине на 1 атом в соответствующем соединении ($H^\circ_{ат}(j)$), т.е.

$$H^\circ_{ат}(j),\ (кДж/г\text{-}ат) = \Delta_f H^\circ_{298}(j)/(x + y), \quad (9)$$

Для каждого j-го оксида определяется мольная доля висмута в оксиде (x(Bi)), т.е.

$$x(Bi)_j = x/(x + y).$$

Затем в координатах $H^\circ_{ат}(j) - x$(Bi) строится зависимость

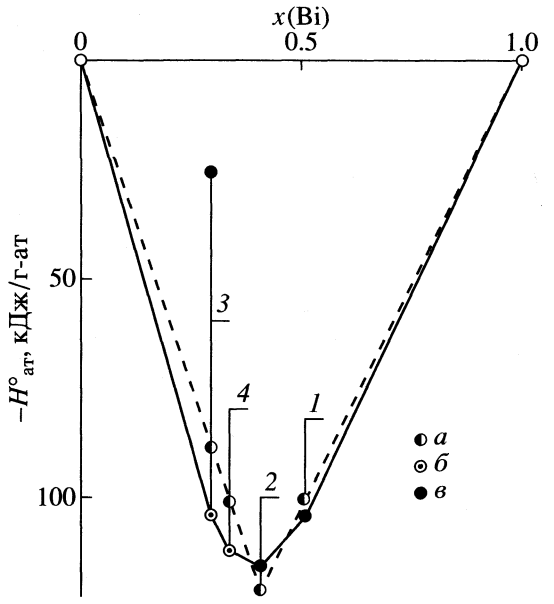
$$H^\circ_{ат}(j) = f(x(Bi)_j). \quad (10)$$

В [18] на массиве нескольких сотен родственных веществ в различных бинарных и квазибинарных системах показано, что зависимость (10) может быть описана отдельно для левой и правой ветвей линейными уравнениями вида

$$H^\circ_{ат}(j) \cong A + Bx(i), \quad (11)$$

где A и B – численные коэффициенты и $x(i)$ – мольная доля i-го элемента, со средним отклонением от справочных данных ≤±7.5% в каждой системе, содержащей j родственных соединений.

Для построения зависимостей (10) использовали известные значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ для Bi_2O_3 и BiO по данным ИВТАНТЕРМО и для Bi_2O_5 по данным



Применение универсального правила линейной аппроксимации (УПЛА) [18] (*а*) и процедуры согласования (ПС) [19] (*б*) для проверки и оценки стандартных энтальпий образования оксидов в системе Bi–O; *1* – BiO, *2* – Bi_2O_3, *3* – Bi_2O_5, *4* – BiO_2; *в* – известные данные.

работы [7]. Результаты представлены на рисунке (пунктирные прямые). Зависимость (11) для данных конкретных оксидов описывается уравнениями:

для левой ветви зависимости (11) левостороннее

$$H^\circ_{ат}(j),\ (\text{кДж/г-ат}) \cong -307.5x(\text{Bi}), \qquad (12)$$

для правой ветви этой зависимости правостороннее

$$H^\circ_{ат}(j),\ (\text{кДж/г-ат}) \cong 205(x(\text{Bi}) - 1). \qquad (13)$$

Рассчитанные по (12) и (13) значения $H^\circ_{ат}$ оксидов висмута приведены в табл. 2. Неизвестные значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ для Bi_2O_5 и BiO_2 после необходимых пересчетов по (9) получены соответственно равными –615.3 и –307.2 кДж/моль. Из табл. 2 следует, что рассчитанные с помощью УПЛА $H^\circ_{ат}(j)$ для BiO и Bi_2O_3 в пределах 2.1–6.3% согласуются с данными ИВТАНТЕРМО. С другой стороны, расчетные значения $H^\circ_{ат}$ для Bi_2O_5 более чем в 3.3 раза отличаются от приведенных в [7]. Таким образом, применение УПЛА подтверждает корректность данных ИВТАНТЕРМО о величинах $\Delta_f H^\circ_{298}$ для BiO и Bi_2O_3.

На следующем этапе определение неизвестных величин $\Delta_f H^\circ_{298}$ для Bi_2O_5 и BiO_2 проводили с использованием нелинейной процедуры согласования (ПС) стандартных энтальпий образования родственных бинарных и квазибинарных соединений [19]. Было принято, что для BiO и Bi_2O_3 эти величины являются корректными, и с ними должны быть нелинейно согласованы неизвестные значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ для Bi_2O_5 и BiO_2.

Сделаем необходимые пояснения. Для *j*-х оксидов Bi_xO_y используется понятие сортности (φ_j),

$$\varphi_j = (x/y)_j,$$

учитывающее соотношение атомов разного сорта в каждом *j*-м оксиде. Например, $\varphi = 0.4$ для Bi_2O_5, $\varphi = 0.5$ для BiO_2 и т.д. Затем определяется сортная атомная энтальпия образования каждого оксида ($\Psi(j)$).

$$\Psi(j),\ \text{кДж/г-ат} = \left|H^\circ_{ат}(j)\right|/\varphi_j,$$

В [19] при анализе величин $\Delta_f H^\circ_{298}$, приведенных в справочниках для родственных соединений, установлено, что для получения их корректных значений функция

$$\lg\Psi(j) = f(\varphi_j)$$

должна быть представлена линейной зависимостью

$$\lg\Psi(j) = A' + B'\varphi_j, \qquad (14)$$

где A' и B' – численные коэффициенты. Найденная закономерность (14) позволяет с погрешностью $\leq\pm 2.5\%$ описывать справочные значения $\Delta_f H^\circ_{298}$

Таблица 2. Результаты оценки $\Delta_f H^\circ_{298}$ для оксидов висмута (в скобках – значения, принятые за достоверные)

Оксид	$-H^\circ_{ат}$, кДж/г-ат				$-\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль
	*	(8)	уравнения (12) и (13)	(15)	
BiO	104.7	–	102.5	104.7	209.4* (209.4)
Bi_2O_3	115.7	–	123.0	115.7	578.3* (578.3)
Bi_2O_5	26.43 [7]	80.9	87.9	104.7	185 [7] (728.1)
BiO_2		71.1	102.4	111.7	(335.2)

* По данным ИВТАНТЕРМО.

Таблица 3. Коэффициенты q_i, кал/(К моль), в уравнении (16) для Bi_2O_5 и BiO_2 ($q_6 = q_7 = 0$)

Оксид	T, К	q_1	q_2	$-q_3 \times 10^3$	q_4	q_5
Bi_2O_5	298–423	121.5488	38.5001	5.4924	0.977894	19.085
	423–6000	116.468	33.9786	0	0.493134	0
BiO_2	298–573	57.7669	16.5001	0.4427	0.254093	16.00
	573–6000	62.6359	18.0601	0	0.275511	0

родственных соединений в какой-либо системе, т.е. позволяет корректировать известные и оценивать неизвестные значения $\Delta_f H^\circ_{298}$.

Применение ПС для оксидов системы Bi–O позволило в итоге определить значения коэффициентов A' и B' в зависимости (14):

$$\lg\Psi(j),\ \text{кДж/г-ат} \approx \approx 2.6784 - 0.6584\varphi_j, \qquad (15)$$

с помощью (15) для Bi_2O_5 и BiO_2 определены значения $\Delta_f H^\circ_{298}$, соответственно равные −728.1 и −335.2 кДж/моль.

Исходные данные и результаты определения $\Delta_f H^\circ_{298}$ приведены в табл. 2. Видно, что расчетные значения $H^\circ_{ат}$ BiO и Bi_2O_3 равны имеющимся в банке данных ИВТАНТЕРМО. Значения $H^\circ_{ат}$ для Bi_2O_5 и BiO_2, рассчитанные с помощью ПС и УПЛА, различаются соответственно на ~16 и 8.3%. Различие $H^\circ_{ат}$ для Bi_2O_5 по данным [7] и по результатам применения ПС составляет ~300%. Зависимость $H^\circ_{ат}(j) = f(x(\text{Bi}))$, где значение $H^\circ_{ат}(j)$ рассчитано с использованием ПС, приведена на рисунке (сплошная линия).

Кроме того, при оценке $\Delta_f H^\circ_{298}$ для Bi_2O_5 и BiO_2 использовали данные из работы [11], где приведены величины $\Delta G^\circ_{298}(Bi_2O_4) = -456.4$ и $\Delta G^\circ_{298}(Bi_2O_5) = -383.4$ кДж/моль. Необходимые для расчетов значения S°_{298} указанных оксидов взяты по результатам этой работы. В итоге получены значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ для BiO_2 и Bi_2O_5, равные соответственно −284.0 и −528.4 кДж/моль.

Ниже приведены известные данные [7] и результаты применения различных расчетных методов для оценки $\Delta_f H^\circ_{298}$ для Bi_2O_5 и BiO_2, кДж/моль:

Результаты	[7]	(8)	(12) и (13)	(15)
Bi_2O_5	−185	~−566	−615.3	−728.1
BiO_2	–	~−213	−307.3	−335.2

Нами приняты за достоверные данные, полученные с помощью ПС. При этом величины $\Delta_f H^\circ_{298}$ для Bi_2O_5 и BiO_2 согласованы со значениями $\Delta_f H^\circ_{298}$ для BiO и Bi_2O_3 из банка данных ИВТАНТЕРМО, которые мы считали корректными. Принятые за достоверные значения приведены в табл. 1 вместе с другими литературными и рассчитанными свойствами. Они использованы для представления ТЗПЭГ оксидов висмута с помощью подпрограммы ТЕРМОС пакета АСТРА.3 [5] в виде полинома, как это принято [5, 6],

$$\Phi^*(T) = q_1 + q_2\lg x + q_3 x^{-2} + q_4 x^{-1} + q_5 x + q_5 x + q_6 x^2 + q_7 x^3, \qquad (16)$$

где $x = T \times 10^{-4}$ К, а q_i – численные коэффициенты, их значения представлены в табл. 3.

Таким образом, с применением различных методов нами рассчитаны неизвестные термохимические свойства конденсированных оксидов Bi_2O_5 и BiO_2, с их помощью найдены соотношения для температурной зависимости приведенной энергии Гиббса этих оксидов. Полученная информация введена в банк данных АСТРА.OWN.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32707).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1961. Т. 1. С. 592.
2. *Торопов И.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А., Удалов Ю.П.* Диаграммы состояния силикатных систем. Л.: Наука, 1970. Т. 2. 372 с.
3. *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия. М.: Мир, 1972. Т. 1. 560 с.
4. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
5. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 353 с.
6. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ

(альтернативный банк данных ACTPA.OWN). Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. 230 с.

7. *Резницкий Л.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 6. С. 1669.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1 / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. С. 668–669.
9. Gmelins Handbuch Anorganischen Chemie. System-Nummer 19. Berlin: Verlag Chemie G.M.B.H., 1927. S. 106–119.
10. Gmelins Handbuch Anorganischen Chemie. System-Nummer 19. Berlin: Verlag Chemie G.M.B.H., 1964. S. 627–647.
11. *Полывянный И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А.* Висмут. Алма-Ата: Наука, 1989. 316 с.
12. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К.* // М., 1976. 12 с. – Деп. в ВИНИТИ. № 4434-76.
13. *Веннер Р.* Термохимические расчеты. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 350 с.
14. *Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С.* Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. 350 с.
15. *Багдавадзе Д.И., Цагарейшвили Д.Ш., Цхадая Р.А., Гвелесиани Г.Г.* // Изв. АН ГрузССР. 1988. Т. 14. № 3. С. 199.
16. *Yokokawa H.* // Spec. Issue J. Nat. Chem. Lab. Ind. Jp. 1988. V. 83. P. 27–121.
17. *Абашидзе Т.Д., Цагарейшвили Д.Ш.* // Докл. АН ГрузССР. 1982. Т. 8. № 1. С. 39.
18. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Докл. РАН. 1998. Т. 358. № 1. С. 62.
19. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Там же. 1999. Т. 367. № 2. С. 208.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2129–2133

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:541.64

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОГИДРАТА ЭТИЛЕНДИАМИНДИЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ В ОБЛАСТИ 0–330 K

© 2000 г. Т. Г. Кулагина*, Б. В. Лебедев*, В. П. Васильев**

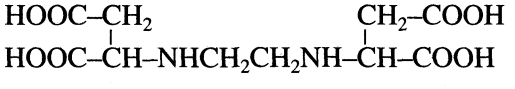
** Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского*

*** Ивановская химико-технологическая академия*

Поступила в редакцию 19.10.99 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии измерена температурная зависимость теплоемкости моногидрата этилендиаминдиянтарной кислоты в области 13–330 K с погрешностью 0.2%. По полученным данным рассчитаны термодинамические функции $H°(T)–H°(0)$, $S°(T)$, $G°(T)–H°(0)$ для области 0–330 K. По полученным данным вычислены стандартные термохимические параметры его образования $\Delta_f H°$, $\Delta_f S°$, $\Delta_f G°$ при 298.15 K. По экспериментальным данным о теплоемкости C_p° моногидрата этилендиаминдиянтарной кислоты вычислены изохорная теплоемкость C_V и ее слагаемые: решеточный ($C_{V,\text{реш}}$) и атомный ($C_{V,\text{ат}}$) вклады для области 0–330 K. Для той же области температуры оценено значение $\gamma = C_p^\circ / C_V$.

Этилендиаминдиянтарная кислота



находит широкое применение в химии комплексонов [1]. Своеобразие ее состоит в способности образовывать пяти- и шестичленные хелатные циклы с рядом металлов [2–4]. Интенсивное развитие химии комплексонов и расширение сферы их практического применения [5, 6] требуют изучения термодинамических характеристик этого соединения. Ранее в работе [7] определены стандартные энтальпии сгорания и образования моногидрата этилендиаминдиянтарной кислоты(I) при 298.15 K.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости I (C_p°) в области 12–330 K, расчет термодинамических функций $H°(T)–H°(0)$, $S°(T)$, $G°(T)–H°(0)$ для области 0–330 K и вычисление термохимических параметров образования $\Delta_f S°$ и $\Delta_f G°$, оценка изохорной теплоемкости, ее решеточного и атомного слагаемых для кристаллического моногидрата этилендиаминдиянтарной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этилендиаминдиянтарную кислоту получали по методике [8] и очищали по методике [9]. Препарат высушивали при 353 K. Состав полученного препарата соответствовал моногидрату $C_{10}H_{16}O_8N_2 \cdot H_2O$. Содержание основного вещества в исследуемом образце (99.80 ± 0.24 мол. %) определяли потенциометрическим титрованием.

Для измерения теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений в области 12–330 K использовали адиабатический вакуумный калориметр с автоматизированной системой поддержания адиабатичности условий измерений. Конструкция калориметра, методики измерений теплоемкости и параметров физических превращений, а также результаты метрологических поверок калориметра подробно описаны в [10]. Здесь отметим лишь, что температуру измеряли платиновым (R_0 = 52.07440 Ом, α = 0.0039257) термометром сопротивления, время – печатающим хронографом с погрешностью 0.002 с. Теплоемкость пустой калориметрической ампулы из платины плавно изменяется от 0.113 Дж/K при 12 K до 6.005 Дж/K при 330 K. Чувствительность установки к тепловому импульсу 5×10^{-8} Вт. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости эталонных синтетического лейкосапфира и бензойной кислоты. В результате установлено, что калориметр и методика измерений позволяют получать значения C_p° для веществ в конденсированном состоянии с погрешностью ~1% вблизи 12 K, 0.5% – в интервале 12–30 K и 0.2% – в области 30–330 K; температуры физических превращений с погрешностью до 0.02 K и энтальпии превращений с погрешностью ~0.2%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Масса исследованного образца I, помещенного в калориметрическую ампулу,

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (C_p°, Дж/(К моль)) моногидрата этилендиаминдиянтарной кислоты ($C_{10}H_{16}O_8N_2 \cdot H_2O$), M = 310.260 г/моль)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 5		44.03	63.28	96.92	150.6	158.93	223.6	223.55	296.0	281.58	369.6
13.45	7.077	47.11	68.60	99.99	157.0	161.59	226.6	226.96	301.1	285.58	374.6
14.25	8.105	Серия 6		102.83	159.2	164.73	230.3	230.45	305.2	Серия 8	
15.05	9.251	50.12	73.82	105.68	163.9	167.93	233.3	234.04	310.8	289.60	383.5
16.29	11.08	53.50	78.25	108.50	168.0	171.52	239.9	237.89	315.0	293.62	392.2
18.29	14.00	56.97	83.50	111.56	171.4	174.61	241.9	241.91	319.7	297.78	396.5
19.53	16.38	60.09	89.73	114.89	175.7	Серия 3		244.77	324.6	302.15	403.0
20.39	17.35	Серия 10		118.23	178.3	177.52	244.3	248.67	329.3	309.54	415.0
21.66	19.71	63.49	99.56	121.74	182.2	178.54	248.1	252.53	333.0	309.99	416.3
22.54	21.60	66.16	100.5	Серия 2		185.34	253.3	Серия 7		Серия 9	
23.59	24.00	68.56	104.5	125.24	187.3	189.63	259.3	256.50	337.0	312.53	420.0
24.64	26.70	71.06	109.5	128.71	191.2	194.01	264.2	260.07	343.6	313.49	421.3
26.66	31.80	73.80	114.3	132.25	195.4	198.56	268.0	261.07	344.5	317.23	427.5
28.75	36.65	76.53	119.0	136.04	199.6	202.37	272.3	263.48	347.6	321.69	434.5
30.46	40.95	79.27	124.2	140.47	203.1	205.90	276.7	266.31	348.9	326.51	442.5
31.86	43.80	82.30	129.0	143.06	205.2	209.79	282.5	268.99	354.7	327.10	443.5
33.44	47.09	Серия 1		146.76	210.0	Серия 4		273.29	359.5	328.15	445.0
35.56	50.85	87.45	138.3	149.74	214.1	215.83	285.4	277.49	362.1	329.10	446.7
38.10	55.46	90.53	141.3	152.88	217.2	217.81	289.5				
40.96	58.06	93.73	146.7	155.92	219.5	220.87	292.6				

7.825×10^{-3} кг. В 10 сериях, номера которых отражают последовательность измерений, получено 106 экспериментальных значений C_p° (табл. 1). Разброс экспериментальных точек C_p° около усредняющей кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышал 0.50% в интервале 13–80 K, 0.28% – в области 80–250 K и 0.09% – в диапазоне 250–330 K. Экспериментальные значения C_p° и усредняющие кривые $C_p^\circ = f(T)$ приведены на рис. 1. В исследованной области температур моногидрат I существует в кристаллическом состоянии. Теплоемкость его плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо особенностей.

По экспериментальным значениям C_p° рассчитаны изохорная темлоемкость C_V и ее слагаемые: решеточный ($C_{V,\text{реш}}$) и атомный ($C_{V,\text{ат}}$) вклады (рис. 2). Для оценки C_V использовали формулу [11, 12]

$$C_p^\circ - C_V = AC_V^2T, \qquad (1)$$

где A = 0.00001516 моль/Дж – универсальная константа. Для расчета $C_{V,\text{реш}}$ и $C_{V,\text{ат}}$ применяли метод Лорда, Альберга, Эндрюса [11]. Согласно [11]

$$C_V = C_{V,\text{реш}} + C_{V,\text{ат}} = 6RD(\Theta_D/T) + R\sum E(\Theta_{E,i}), \qquad (2)$$

где D и E – символы функции теплоемкости Дебая и Эйнштейна соответственно; Θ_D и $\Theta_{E,i}$ – характеристические температуры Дебая и Эйнштейна; R – универсальная газовая постоянная, i – соответствующее атомное колебание в молекуле рассматриваемого соединения. Функция теплоемкости Дебая описывает решеточный, а Эйнштейна – атомный вклады.

При расчетах принимают, что при T < 50 K теплоемкость молекулярных кристаллов представляет собой решеточный вклад, а атомные колебания еще не возбуждены. При этом условии для вычисления значений $C_{V,\text{реш}}$ по экспериментальным значениям C_p° и функции теплоемкости Дебая (2) с шестью степенями свободы (n = 6) при T = 30 K нашли параметр Θ_D = 130.132 K. С ука-

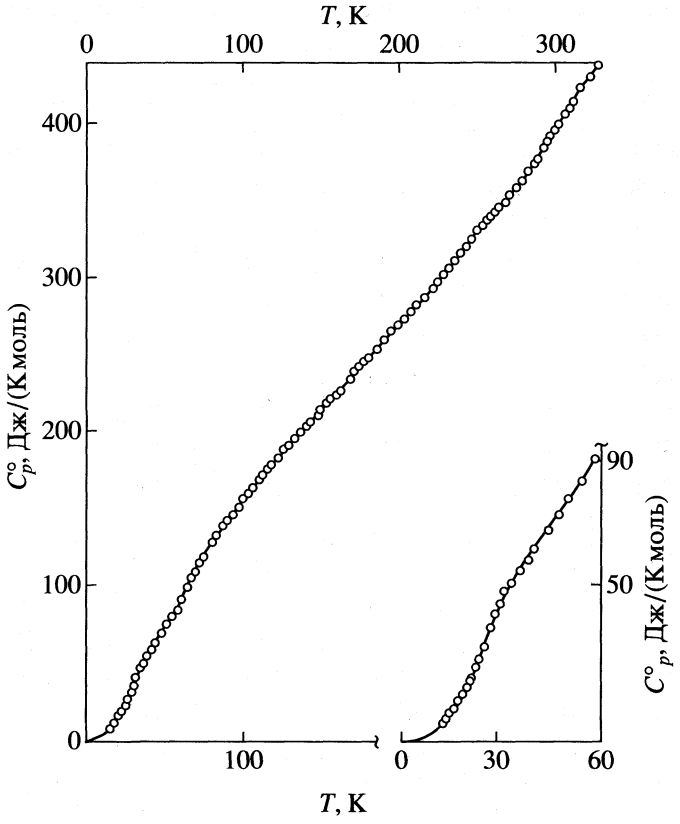


Рис. 1. Теплоемкость кристаллического моногидрата этилендиаминдиянтарной кислоты.

занными значениями параметров n и Θ_D по уравнению

$$C_V = 6D(130.132/T)$$

вычислили решеточный вклад в теплоемкость I для области 0–330 K. Поскольку соответствующие наборы частот атомных колебаний неизвестны, то атомный вклад в C_V рассчитали по уравнению: $C_{V,\text{ат}} = C_V - C_{V,\text{реш}}$, следующему из выражения (2). Получилось, что зависимость $C_{V,\text{реш}}$ от T для I – кривая с насыщением (кривая *2* рис. 2); величина $C_{V,\text{реш}}$ становится постоянной уже при T = = 90 K, в то время как атомное слагаемое плавно увеличивается с ростом температуры (кривая *3* рис. 2). Видно, что вклад атомных колебаний в C_V у I появляется только при 35 K. В заключение отметим, что соотношение $C_p^\circ/C_V = \gamma$ для I изменяется от 1 до 1.9 с ростом температуры от 0 до 330 K. Значение γ, в общем, обычное, как и у других органических кристаллов [12].

Представлялось интересным получить значения фрактальной размерности D [13] для изученного моногидрата I – важнейшей величины фрактальной теории теплоемкости твердых тел [13, 14]. Значение D позволяет судить о характере гетеродинамичности твердых тел. Согласно [13], D можно получить из графика зависимости $\ln C_V$ от $\ln T$, что следует из формулы

$$C_V = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\Theta_{\max})^D, \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, N – число атомов в молекуле, $\gamma(D+1)$ – γ-функция, $\xi(D+1)$ – ξ-функция Римана, $\Theta_{\max}$ – максимальная характеристическая температура. Для конкретного твердого

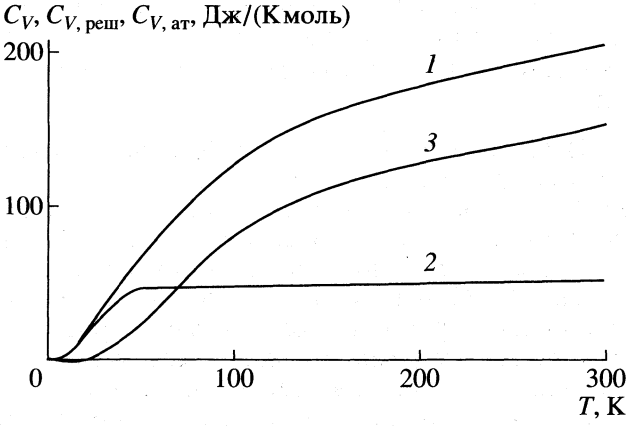


Рис. 2. Изохорная теплоемкость моногидрата этилендиаминдиянтарной кислоты C_V (*1*) и ее слагаемые: решеточный (*2*) и атомный (*3*) вклады.

Таблица 2. Термодинамические функции моногидрата этилендиаминдиянтарной кислоты при p = 101.325 кПа (C_p° и S°, Дж/(моль K); $H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$ и $G^\circ(T)$–$H^\circ(0)$, кДж/моль

T, K	C_p°	$H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$G^\circ(T)$–$H^\circ(0)$	T, K	C_p°	$H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$G^\circ(T)$–$H^\circ(0)$
5	0.2814	0.0004	0.0957	0.00011	160	213.7	16.59	196.4	12.88
10	2.250	0.00568	0.7540	0.00186	170	235.7	21.09	224.6	17.09
15	7.459	0.0284	2.525	0.0094	180	246.7	23.50	238.3	19.40
20	16.31	0.0866	5.806	0.0295	190	257.7	26.02	252.0	21.86
25	27.50	0.1954	10.61	0.0700	200	269.5	28.66	268.5	24.44
30	39.90	0.3642	16.73	0.1378	210	280.7	31.41	278.9	27.17
40	57.40	0.8583	30.83	0.3748	220	292.0	34.27	292.2	30.02
50	72.00	1.503	45.15	0.7546	230	304.3	37.25	305.5	33.01
60	89.00	2.307	59.76	1.279	240	317.0	40.36	318.7	36.13
70	107.0	3.286	74.82	1.951	250	330.0	43.60	331.9	39.38
80	125.0	4.447	90.29	2.777	260	342.0	46.93	345.0	42.77
90	141.5	5.781	106.0	3.758	270	354.7	50.50	358.5	46.29
100	155.5	7.267	121.6	4.896	280	267.7	53.55	369.6	49.93
110	169.3	8.891	137.1	6.190	298.15	396.0	59.98	391.7	56.80
120	182.5	10.65	152.4	7.638	300	399.3	60.72	394.2	57.55
130	192.5	12.53	167.4	9.237	310	415.5	64.77	407.5	61.56
140	203.0	14.51	182.1	10.99	320	432.0	69.02	421.0	65.70
150	213.7	16.39	196.4	12.88	330	448.5	73.41	434.5	69.98

тела $3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1) = A'$ – постоянная величина, и уравнение (3) можно записать в виде

$$\ln C_V = \ln A' + D\ln(T/\Theta_{max}). \quad (4)$$

Без заметной погрешности можно допустить, что для исследуемого моногидрата I при $T < 50$ K значение $C_p^\circ = C_V$ [14], и тогда, используя соответствующие экспериментальные данные о теплоемкости, мы получили для интервала 20–30 K: $D = 3.0$, $\Theta_{max} = 146$ K, средняя погрешность описания экспериментальных значений теплоемкости с указанными параметрами D и Θ_{max} составляет 2%; для интервала 30–50 K: $D = 1.9$, $\Theta_{max} = 173$ K, соответственно средняя погрешность описания 0.6%.

Известно [15], что $D = 1, 2$ и 3 для цепных, слоистых и пространственных структур соответственно. Поскольку для I значения $D = 3$ и $\cong 2$, то можно сделать вывод о том, что закон T^3 сохраняется до 30 K, далее от 30 до 50 K теплоемкость следует закону T^2. По-видимому, вследствие изменения межмолекулярного взаимодействия с ростом T изменяется гетеродинамичность исследуемого соединения от пространственной к слоистой. Согласно [16], происходит ослабление взаимодействия между слоями, образованными молекулами I, и сохранение относительно сильного взаимодействия молекул внутри слоев.

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций (табл. 2) температурную зависимость C_p° экстраполировали от 13 до 0 K по функции теплоемкости Дебая $C_p^\circ = nD(\Theta_D/T)$ с параметрами $n = 14$ и $\Theta_D = 159.132$ K. С этими параметрами функция теплоемкости Дебая описывает экспериментальные значения C_p° в интервале 15–20 K с погрешностью ~0.06%. При расчете функций принимали, что при $T < 15$ K уравнение Дебая с подобранными параметрами n и Θ_D воспроизводит значения C_p° приблизительно с той же погрешностью. Функции вычислены по данным о $C_p^\circ = f(T)$, температурам и энтальпиям физических превращений по известным методикам [17]. Полагали, что погрешность вычисленных значений функций составляет от 3 до 1% при $T < 30$ K и 0.5% – в интервале 30–80 K, 0.2% – в интервале 80–330 K.

Термохимические параметры образования. Стандартные значения энтальпий сгорания и термохимические параметры образования кристаллического моногидрата этилендиаминдиянтарной кислоты при $T = 298.15$ K и $p = 101.325$ кПа равны: $\Delta_c H^\circ = -4271.6 \pm 3.9$ кДж/моль [7], $\Delta_f H^\circ = -1950 \pm 3.9$ кДж/моль [7], $\Delta_f G^\circ = -1368.8 \pm 4.0$ кДж/моль, $\Delta_f S^\circ = -1950.1 \pm 1.0$ Дж/(моль K), $\lg K_f = 240$. Энтропию образования рассчитали по нашим кало-

риметрическим данным об энтропии (I) (табл. 2) и данным [18] об энтропиях газообразных водорода и кислорода и углерода в форме графита. Энергию Гиббса образования вычислили по значениям $\Delta_f H°$ и $\Delta_f S°$, $\lg K_f$ – по уравнению

$$\lg K_f = -\Delta_f G°/(2.303R \times 298.15),$$

где R – универсальная газовая постоянная. Значения всех приведенных величин относятся к процессу

$$C_{16}H_{18}O_9N_2(к) + 10O_2(г) =$$
$$= 16CO_2(г) + 9H_2O(ж) + N_2(г).$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-40012) и Министерства науки и технологий РФ (распоряжение от 15 января 1996 г.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гринберг А.А.* Введение в химию комплексных соединений. Л.: Химия, 1971.
2. *Majer J., Springer V., Kopecka B.* // Chem. Zvesti. 1966. V. 20. P. 414.
3. *Горелов И.П., Бабич В.А.* // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 4. С. 902.
4. *Костромина Н.А., Новикова Л.Б., Горелов И.П.* // Коорд. химия. 1975. Т. 1. № 7. С. 901.
5. *Speranzini R.A.* // Water Chem. Nucl. React. Syst. 5: Proc. Int. Conf. Bournemouth 23–27 Oct. 1988. V. 1. L., 1989. P. 319.
6. *Ejiofor Chuka H.* // Environ. Prot. Eng. 1989 (1990). V. 15. № 1–2. P. 35.
7. *Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 5. С. 1343.
8. *Pavelcik F., Majer I.* // Chem. Zvesti. 1978. V. 32. P. 37.
9. *Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф.* // Теоретические методы описания свойств растворов. Иваново: ИХТИ, 1987. С. 81.
10. *Лебедев Б.В., Литягов В.Я.* // Термодинамика органических соединений. Горьковск. гос. ун-т, 1976. Вып. 5. С. 87.
11. *Lord R.C., Ahlberg J.E., Andrews D.H.* // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 649.
12. *Рабинович И.Б.* Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 305 с.
13. *Якубов Т.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
14. *Изотов А.Д., Шебершнева О.В., Гавричев К.С.* Тр. Всеросс. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
15. *Lebedev B.B., Kulagina T.G.* // J. Chem. Thermodinamics. 1997. V. 29. P. 595.
16. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
17. *Веструм Э.Ф., Фурукава Г.Т., МакКаллаф Дж.М.* // Низкотемпературная калориметрия / Под ред. С.А. Улыбина. М.: Мир, 1971. С. 122.
18. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Грушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1972. Вып. 1. Ч. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2134–2137

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ РАСТВОР–ТВЕРДОЕ ТЕЛО В СИСТЕМАХ ФУЛЛЕРЕН C_{60}–ФУЛЛЕРЕН C_{70}–$C_6H_5CH_3$ ПРИ 25°C И ФУЛЛЕРЕН C_{60}–ФУЛЛЕРЕН C_{70}–*о*-$C_6H_4(CH_3)_2$ ПРИ 80°C

© 2000 г. А. Н. Пономарев*, Б. М. Аксельрод, В. Т. Барченко*, В. П. Белоусов*, З. С. Егорова*, И. В. Игончeнков*, А. Ю. Исаков**, О. Ю. Кутьева***, В. А. Никитин*, Д. В. Никитин*, С. В. Рузаев*, А. В. Румянцев***, О. С. Туляков*, Н. А. Чарыков**, М. Е. Юдович*, А. Л. Юрин***

**ЗАО "АСТРИН", Санкт-Петербург*

***Технологический институт, Санкт-Петербург*

****Санкт-Петербургский государственный университет*

Поступила в редакцию 26.10.99 г.

Получена диаграмма растворимости тройной фуллеренсодержащей системы C_{60}–C_{70}–толуол при 25°C. Показано, что в системе кристаллизуются твердые растворы замещения состава $(C_{60})_z(C_{70})_{1-z} \cdot 2C_6H_5CH_3$ и $(C_{60})_z(C_{70})_{1-z} \cdot 0.5C_6H_5CH_3$ и имеется одна нонвариантная точка эвтонического типа, отвечающая совместному насыщению обоими твердыми растворами. В системе обнаружен разрыв сплошности при кристаллизации твердых растворов, область несмешиваемости отвечает значениям $0.28 < z < 0.81$. Получена диаграмма растворимости тройной фуллеренсодержащей системы C_{60}–C_{70}–*о*-ксилол при 80°C. Установлено, что в этой системе кристаллизуются два твердых раствора замещения состава $(C_{60})_z(C_{70})_{1-z}$ и имеется одна нонвариантная точка эвтонического типа, отвечающая совместному насыщению обоими твердыми растворами. В системе выявлен разрыв сплошности при кристаллизации твердых растворов, область несмешиваемости отвечает значениям $0.21 < z < 0.82$.

Соединения фуллеренового ряда представляют собой уникальные объекты с точки зрения своего электронного строения, физических и химических свойств. Помимо научного, имеется интерес чисто практический, поскольку своеобразные свойства фуллеренов определяют и уникальные области их применения. До настоящего времени систематического изучения растворимости в системах, содержащих фуллерены, практически не проводилось. В литературе имеются экспериментальные данные по растворимости фуллеренов в ряде бинарных систем типа: фуллерен (C_{60} или C_{70}) – растворитель (ароматический: бензол, толуол, хлорбензолы, ксилолы и т.п. или неароматический: CCl_4, CS_2, алканолы, диолы и т.п.) (см., например, работы [1–7]). Никаких данных по взаимной растворимости двух различных фуллеренов в одном растворителе или индивидуального фуллерена в смеси растворителей нами не обнаружено. Между тем, изучение диаграмм растворимости подобных тройных (а в дальнейшем, возможно, и более сложных систем) представляет практический интерес. Это связано с возможностью осуществления более или менее полного предхроматографического разделения компонентов фуллереновой смеси, основанного на их различной растворимости (прежде всего, основных компонентов смеси – C_{60} и C_{70}) [8]. Настоящее сообщение посвящено изучению диаграмм растворимости трехкомпонентных фуллеренсодержащих систем C_{60}–C_{70}.

СИСТЕМА ФУЛЛЕРЕН C_{60}–ФУЛЛЕРЕН C_{70}–$C_6H_5CH_3$ ПРИ 25°C

Содержание фуллеренов C_{60} и C_{70} определяли спектрофотометрически на двухлучевом спектрофотометре SPECORD UV-VIS по оптической плотности растворов в *о*-ксилоле на двух длинах волн, отвечающих максимумам поглощения в ближней УФ-(334.6 нм) и видимой (472.0 нм) областях [2, 4].

При изучении растворимости ампулы с жидкой и твердой фазами помещались в термостатирующий шейкер (частота встряхивания составляла 3.5 цикл/с), один из отводов ампул был соединен с насосом для отгонки растворителя. Время насыщения составляло до 120 ч при точности термостатирования ±0.02 K. Полученный методом изотермического насыщения раствор отделяли от твердой фазы, упаривали в изотермических условиях на 20 об. %, получая при этом заведомо равновесную (свежевыпавшую) твер-

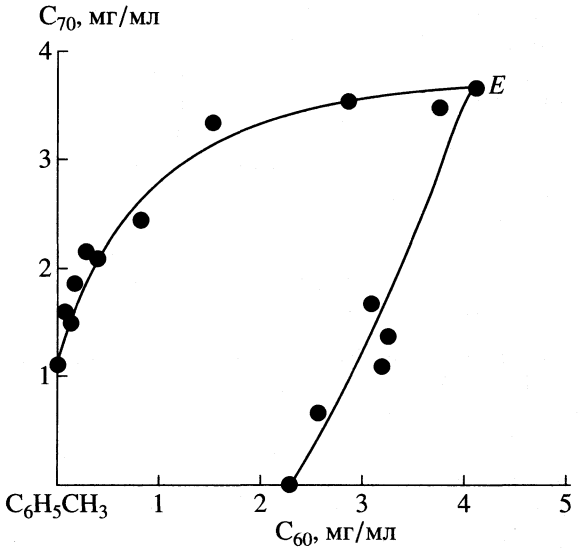


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе C_{60}–C_{70}–толуол при 25°C, точки – экспериментальные данные.

дую фазу, которую и использовали для повторного изотермического насыщения в течение 4 ч. Составы твердых растворов по фуллереновым компонентам получали методом "мокрых остатков Шрейнемакерса" по пересечению нод "жидкая – твердая фаза" и прямых, соединяющих фигуративные точки твердых сольватов: $C_{60} \cdot 2C_6H_5CH_3$–$C_{70} \cdot 2C_6H_5CH_3$ и $C_{60} \cdot 0.5C_6H_5CH_3$ – $C_{70} \cdot 0.5C_6H_5CH_3$ соответственно. Данные по содержанию растворителя в твердой фазе получали следующим способом: свежевыпавшую из толуольного раствора твердую фазу сушили в течение 10 мин при остаточном давлении паров толуола ~50 мм рт. ст., затем взвешивали и многократно обрабатывали диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета. Полученную таким образом твердую фазу высушивали при 250 ± 10°C в атмосфере аргона в течение 2 ч для удаления остатков эфира и взвешивали.

Экспериментальные данные по составу равновесной жидкой фазы представлены на рис. 1. Видно, что в системе наблюдается эффект взаимного всаливания, т.е. при увеличении концентрации C_{60} в растворах, богатых C_{70}, растворимость последнего увеличивается, и наоборот. На рис. 2 представлена диаграмма распределения C_{60} (мол. доля) в смеси C_{60} + C_{70} в жидкой и твердой фазах.

Согласно нашим данным, в системе фуллерен C_{60}– фуллерен C_{70}–толуол при 25°C кристаллизуются твердые растворы замещения состава $(C_{60})_z(C_{70})_{1-z} \cdot 2C_6H_5CH_3$ и $(C_{60})_z(C_{70})_{1-z} \cdot 0.5C_6H_5CH_3$. В системе имеется всего одна нонвариантная точка эвтонического типа [9] (точка *E* на рис. 1), отвечающая совместному насыщению обоими твердыми растворами. В системе также имеется разрыв сплошности при кристаллизации твердых растворов, область несмешиваемости отвечает значениям $0.28 < z < 0.81$. На рис. 3 в качестве примера представлена дериватограмма твердого раствора $(C_{60})_{0.18}(C_{70})_{0.82} \cdot 0.5C_6H_5CH_3$, полученная на термоанализаторе фирмы "NETZCH" в интервале 25–400°C. Из рис. 3 видно, что твердый раствор двухстадийно теряет кристаллосольватационные 0.5 молекул $C_6H_5CH_3$. Аналогичная картина на-

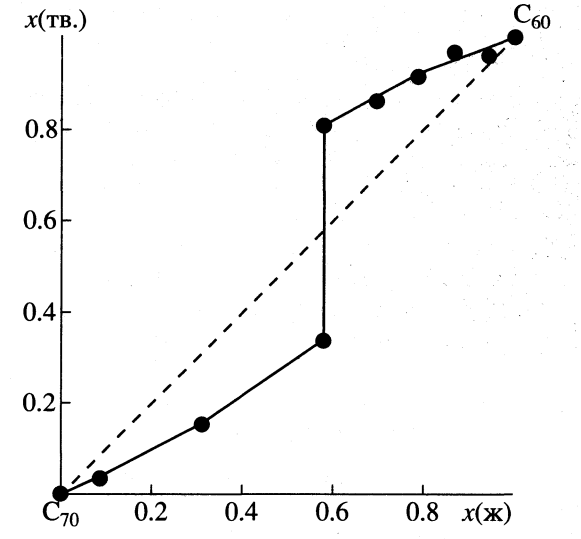


Рис. 2. Диаграмма распределения фуллереновых компонентов между жидкой и твердой фазами в системе C_{60}–C_{70}–толуол при 25°C; x – мол. доли C_{60} в смеси C_{60} + C_{70}, точки – экспериментальные данные.

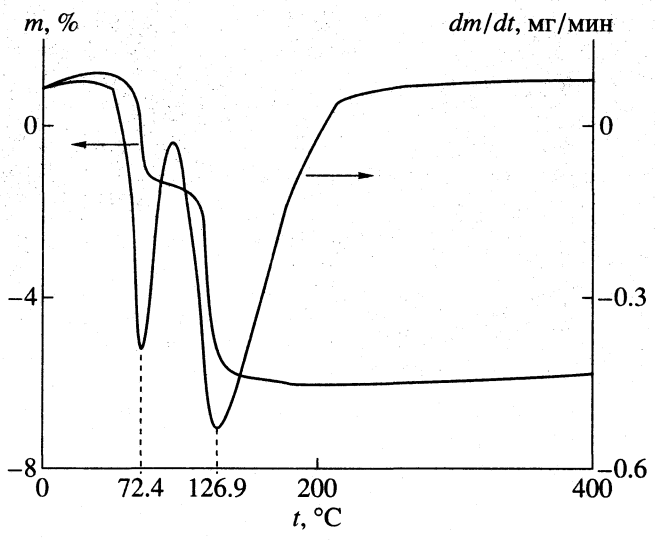


Рис. 3. Дериватограмма для твердого раствора $(C_{60})_{0.18}(C_{70})_{0.82} \cdot 0.5C_6H_5CH_3$; равновесный твердый раствор получен при изучении растворимости в системе C_{60}–C_{70}–толуол (25°C); начальная масса 120 мг.

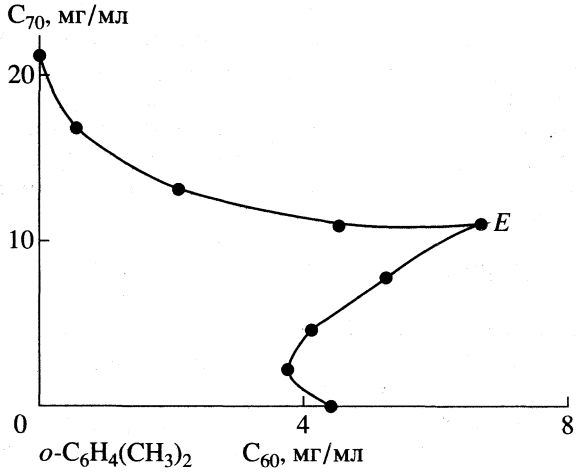


Рис. 4. Диаграмма растворимости в системе C_{60}–C_{70}–*о*-ксилол при 80°С. Точки – экспериментальные данные.

блюдается и для других составов твердых растворов.

Как известно, при синтезе фуллереновой сажи наиболее производительным методом плазменно-вакуумной эрозии углеродных стержней обычный состав фуллереновой смеси по низшим фуллеренам колеблется в пределах $0.65 < x < 0.85$ (x – мольная доля C_{60} в его смеси с C_{70}). Поэтому можно считать, что методом *изотермической кристаллизации* при 25°С из толуольных растворов в принципе невозможно получить смесь, содержащую более 72 мол. % C_{70}. С другой стороны, если начальная смесь содержит более 81 мол. % C_{60}, то многостадийной перекристаллизацией можно очистить C_{60} сколь угодно глубоко, однако, взаиморасположение нод (рис. 1, 2) показывает, что для *изотермических условий* процесс глубокой очистки многостадиен, трудоемок при крайне незначительном выходе конечного продукта.

СИСТЕМА ФУЛЛЕРЕН C_{60}–ФУЛЛЕРЕН C_{70}–*о*-$C_6H_4(CH_3)_2$ ПРИ 80°С

Диаграмма растворимости рассматриваемой системы еще более актуальна для разработки методов грубого предхроматографического разделения фуллеренов C_{60} и C_{70}, чем система C_{60}–C_{70}–толуол при 25°С, поскольку экстракция низших фуллеренов из фуллереновой сажи часто проводится в аппаратах Сокслета именно из *о*-ксилольных растворов при повышенных температурах.

Методика экспериментального изучения растворимости в системе C_{60}–C_{70}–*о*-ксилол при 80°С полностью аналогична изложенной выше. Время насыщения составляло до 48 ч при точности термостатирования ±0.05 K. Полученный методом изотермического насыщения раствор отделяли от твердой фазы, упаривали в изотермических условиях на 50 об. %, а затем использовали для повторного изотермического насыщения в течение 2 ч. Составы твердых растворов по фуллереновым компонентам также получали методом "мокрых остатков Шрейнемакерса" по пересечению нод "жидкая–твердая фаза" и прямых, соединяющих фигуративные точки твердых фуллеренов C_{60}–C_{70}. Экспериментальные данные по составу равновесной жидкой фазы представлены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что в системе наблюдается эффект всаливания на ветви кристаллизации твердых растворов, богатых C_{60}, т.е. при увеличении концентрации C_{70} растворимость C_{60} увеличивается. Напротив, на ветви кристаллизации твердых растворов, богатых C_{70}, в системе наблюдается эффект высаливания, и при увеличении концентрации C_{60} растворимость C_{70} уменьшается. На рис. 5 представлена диаграмма распределения C_{60} (мол. доли) в смеси C_{60} + C_{70} в жидкой и твердой фазах. Согласно нашим данным, в системе фуллерен C_{60}–фуллерен C_{70}–*о*-ксилол при 80°С кристаллизуются твердые растворы замещения состава $(C_{60})_z(C_{70})_{1-z}$, не содержащие *о*-$C_6H_4(CH_3)_2$. В системе имеется разрыв сплошности при кристаллизации твердых растворов, область несмешиваемости отвечает значениям $0.21 < z < 0.82$. В системе имеется одна нонвариантная точка эвтонического типа (точка *E* на рис. 4), отвечающая совместному насыщению двумя твердыми растворами одного качественного состава.

Дериватограммы твердых растворов $(C_{60})_z(C_{70})_{1-z}$, полученные в интервале 25–400°С, показывают практически полное отсутствие кристаллизационного растворителя в твердых растворах обоих типов. Следует отметить достаточно странный ход ветви кристаллизации твердых растворов, богатых C_{60} (см. рис. 4). В частности, моновариантная кривая ликвидуса практически касается секущей, проведенной из фигуративной точки растворителя – *о*-$C_6H_4(CH_3)_2$. Такое касание, безусловно, противоречило бы критериям устойчивости раствора относительно бесконечно малых изменений состояния [10], в том случае, если бы в системе кристаллизовалась твердая фаза постоянного состава (например, C_{60} или соединение на основе C_{60} и C_{70}). В случае кристаллизации твердого раствора такой вопрос ранее не рассматривался, его обсуждение будет проведено ниже.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод о том, что методом *изотермической кристаллизации* при 80°С из *о*-ксилольных растворов в принципе невозможно получить смесь, содержащую более 79 мол. % C_{70}. С другой стороны, расположение нод таково, что перекристаллизацией в несколько стадий вполне возмож-

но очистить C_{60} до чистоты 98–99 мол. %, причем такая очистка является несопоставимо более эффективной, чем изотермическая перекристаллизация из толуольных растворов при 25°C.

Рассмотрим теперь подробнее вопрос о возможности касания ветви изотермы растворимости твердых растворов $(C_{60})_z(C_{70})_{1-z}$ и секущей, проведенной из фигуративной точки растворителя – *o*-$C_6H_4(CH_3)_2$. Запишем систему дифференциальных обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса в метрике неполного потенциала Гиббса:

$$G_w = G - m_w\mu_w = \sum_{i=1}^{2} m_i\mu_i, \qquad (1)$$

где индекс "w" относится к растворителю (*o*-ксилолу), суммирование (1, 2) идет по фуллереновым компонентам C_{60} и C_{70}. Рассмотрев равновесие фаз *s* (твердая фаза) – *l* (раствор) при $dT = dP = 0$ (изотермо-изобарические условия, умеренные давления не оказывают существенного влияния на равновесия конденсированных фаз [10]), получаем уравнения сохранения двухфазного равновесия в переменных фаз *l* и *s*:

$$(\mathbf{Y}^{(s)} - \mathbf{Y}^{(l)})\hat{G}_w^{(l)} d\mathbf{Y}^{(l)} = \\ = [m_w^{(l)} - m_w^{(s)} + (\mathbf{Y}^{(s)} - \mathbf{Y}^{(l)})\nabla m_w^{(l)}]d\mu_w, \qquad (2)$$

$$(\mathbf{Y}^{(l)} - \mathbf{Y}^{(s)})\hat{G}_w^{(s)} d\mathbf{Y}^{(s)} = \\ = [m_w^{(s)} - m_w^{(l)} + (\mathbf{Y}^{(l)} - \mathbf{Y}^{(s)})\nabla m_w^{(s)}]d\mu_w, \qquad (3)$$

здесь величины G_w относятся к одному молю фуллереновых компонентов, а векторы $\mathbf{Y}^{(\tau)}$ характеризуют положение фигуративной точки фазы τ (*s* или *l*) в сокращенном (без *o*-ксилола) концентрационном пространстве:

$$y_i^{(\tau)} = m_i^{(\tau)} / \sum_{j=1}^{2} m_j^{(\tau)} \quad \left(\sum_{i=1}^{2} y_i^{(\tau)} = 1\right). \qquad (4)$$

Величины $m_w^{(\tau)}$, $\nabla m_w^{(\tau)}$, μ_w представляют собой числа молей *o*-ксилола на 1 моль фуллеренов, градиент этой функции по $y_i^{(\tau)}$ и химический потенциал *o*-ксилола в фазе τ соответственно. Понятно, что в случае тройной системы все векторы и операторы в уравнениях (2), (3) – скаляры, а величины $G_w^{(\tau)}$, согласно критериям устойчивости [10], положительны. По физическому смыслу, раствор более богат растворителем, чем твердая фаза, и выражение в квадратных скобках >0 в уравнении (2) и <0 в уравнении (3). Зададимся (для определенности) направлением прохождения через точку касания – от фигуративной точки *o*-ксилола на рис. 4. При таком движении $d\mu_w < 0$, согласно критериям устойчивости раствора [10], и выражение справа в уравнении (2) – отрицательно. В свою очередь, уравнение секущей имеет вид: $d\mathbf{Y}^{(l)} = 0$ (при этом векторы $\mathbf{Y}^{(s)} - \mathbf{Y}^{(l)} \neq 0$ – см. рис. 5), а выражение слева в уравнении (2) равно нулю.

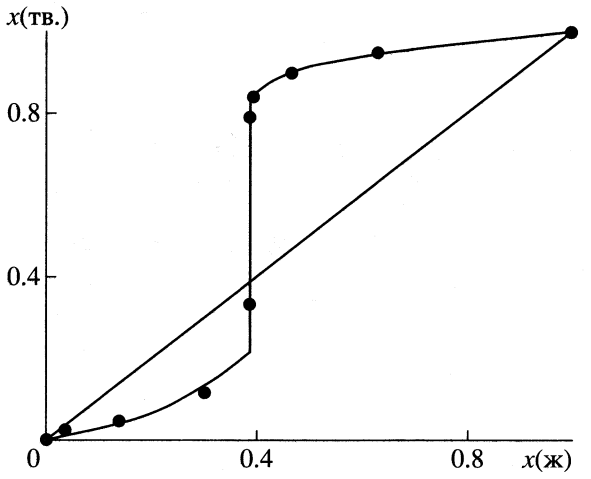


Рис. 5. Диаграмма распределения фуллереновых компонентов между жидкой и твердой фазами в системе C_{60}–C_{70}–*o*-ксилол при 80°C; точки – экспериментальные данные.

Таким образом, мы показали, что рассматриваемое касание в нашем случае противоречит критериям устойчивости раствора относительно бесконечно малых изменений состояния, т.е. иными словами раствор находится в состоянии предрасслаивания, например, зарождения новой микроколлоидной жидкой фазы.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 98-03-32445а и № 97-03-32298а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ajil H., Alvarez M.M.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8630.
2. *Sivaraman N., Dhamodaran R.* // J. Org. Chem. 1992. V. 57. P. 6077.
3. *Meier M.S., Selegue J.P.* // Ibid. 1992. V. 57. P. 1994.
4. *Ruoff R.S., Tse D.S.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 3379.
5. *Rodney S., Ruoff R.S.* // Nature. 1993. V. 362. P. 140.
6. *Scrivens W.C., Tour J.M.* // J. Chem. Commun. 1993. V. 15. P. 1207.
7. *Zhou X., Zhemnan G., Wu J.* // J. Carbon. 1994. V. 32. P. 935.
8. *Coustel N., Bernier P.* // J. Chem. Commun. 1992. V. 14. P. 1403.
9. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1746.
10. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 467 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2138–2141

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 546.719.541.128.13.350.4

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОДЫ ИЗ УСТЬЯ ФУМАРОЛЫ И КОНДЕНСАТОВ ГАЗОВ ВУЛКАНА КУДРЯВЫЙ

© 2000 г. М. А. Ряшенцева*, Ф. И. Шадерман, Г. С. Штейнберг*****

**Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва*

***Российская академия наук, Министерство природных ресурсов, Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, Москва*

****Российская академия естественных наук, Институт вулканологии и геодинамики, Москва*

Поступила в редакцию 10.03.2000 г.

Показано, что образец вулканической породы является катализатором дегидрирования и дегидратации изопропилового спирта. Получены конденсаты вулканических газов различной температуры на трех носителях: цеолит, γ-Al_2O_3 и сибунит. Наибольшее количество Re и редких элементов обнаружено на цеолите. Установлено, что этот катализатор, как и полученный на γ-Al_2O_3, обладает в основном дегидратирующими свойствами, так же как и их носители; катализаторы на сибуните дегидрируют изопропиловый спирт в ацетон.

В газах фумарол вулкана Кудрявый (остров Итуруп, Курильские острова) обнаружены [1–3] высокие концентрации сульфидов Re, Mo, Zn, Cd, As, Sb, Bi, W. Газы фумарол участвовали в образовании минералов. Сульфид ReS_2 присутствует в виде самостоятельной фазы и изоморфной примеси в молибдените (MoS_2), повеллите ($CaMoO_4$). Из высокотемпературных газов (650–800°C) кристаллизуются преимущественно сульфиды Mo и Ge, при 400–600°C образуется ReS_2, при дальнейшем уменьшении температуры вулканического газа последовательно выделяются сульфиды Pb, Zn, Sb, Bi, Cu и других металлов [2, 4]. Кристаллы сульфидов распределены в силикатной матрице вулканических пород и имеют сходство с катализаторами на носителях.

Свойства низкопроцентных (0.5–1.0%) катализаторов, содержащих Pt, Pd, Re, редкоземельных элементов (РЗЭ), их сульфиды и оксиды, нанесенные на различные модификации оксида алюминия, алюмосиликат и цеолит, подробно изучены [5, 6] в разнообразных органических реакциях. Показана значительная активность и селективность в дегидрировании циклогексана [7] и изопропилового спирта [8] катализаторов с 1–2% рения на сибуните и биметаллических контактов, содержащих Re, Cu, Ni и Pd.

В данной работе впервые изучены каталитические свойства образца вулканической породы из устья фумаролы, а также конденсатов газов фумарол вулкана Кудрявый на различных носителях. Все эти образцы содержат на один-два порядка меньшие количества сульфидов рения и других металлов, чем катализаторы, использованные ранее для дегидрирования изопропилового спирта и циклогексана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец вулканической породы был отобран из устья фумаролы в точке с температурой вулканического газа 550°C. Состав силикатной матрицы (мас. %): 56.0 SiO_2, 0.84 TiO_2, 15.4 Al_2O_3, 5.91 FeO, 3.87 Fe_2O_3, 0.18 MnO, 4.04 MgO, 8.20 CaO, 2.70 Na_2O, 0.72 K_2O, 0.067 P_2O_5, 1.65 H_2O, 1.8 SO_3; сумма 99.77. Минералогическим и рентгенофазовым анализом в вулканической породе установлены следующие фазы: высокотемпературный α-кварц – 10%, низкотемпературный β-кварц – 4%, гематит (Fe_2O_3) – 3%, ромбический пироксен $(Fe, Mg)_2[Si_2O_6]$ – 46%, моноклинный пироксен – диопсид $CaMg[Si_2O_6]$ – 18%, ангидрит ($CaSO_4$) – 4%. В образце также присутствовали в незначительных количествах магнезиоферрит ($MgFe_2O_4$), магнетит (Fe_3O_4). Сульфидные сублиматы образуют мелкие (обычно менее 40 мкм) обособленные выделения по границам зерен и в поровом пространстве других минералов; присутствуют пирит (FeS_2), галенит (PbS) и сульфид рения (ReS_2). В этом образце определены следующие содержания металлов ($\times 10^4$, мас. %): 50 Re, 50 Cu, 2 Ag, 700 Zn, 400 Cd, 15 Ga, 200 In, 4 Tl, 5 Co, 30 Ni, 10 Ge, 300 Sn, 200 Pb, 100 As, 50 Sb, 300 Bi, 150 V, 40 Mo. Образец был измельчен в гранулы 1.64–2.0 мм.

В качестве носителей для конденсации вулканических газов использовали сибунит, γ-Al_2O_3 и природный цеолит. Сибунит – гранулированный пироуглерод, размер гранул 2–3 мм с насыпной массой 0.6 г/см^3, удельной поверхностью 680 м^2/г. Шариковый γ-Al_2O_3 – 2–3 мм, насыпная масса 0.63 г/см^3, удельная поверхность 220 м^2/г, содержит примеси (мас. %): 0.02 Na_2O, 0.021 Fe_2O_3. Природный цеолит Лютогского месторождения

Таблица 1. Содержание металлов ($\times 10^4$, мас. %) в образцах носителей после взаимодействия с вулканическими газами

Металлы	Цеолит-1		Цеолит-2		γ-Al_2O_3-3		Сибунит-4		Сибунит-5		Сибунит-6	
	610°C		761°C		610°C		339°C		610°C		610°C	
Mo	350	8.75	200	5.00	75	1.88	1	0.025	50	1.3	3	0.075
Re	200	4.00	150	3.00	60	1.20	5	0.10	5	0.10	3	0.060
As	75	–	100	–	3000	–	350	–	–	–	100	–
Pb	250	1.25	50	0.25	300	1.50	175	0.88	55	0.28	500	2.5
Cd	230	0.58	200	0.50	48	0.12	1	0.003	–	–	30000	75.0
Tl	15	3.75	5	1.25	10	2.50	4	1.8	10	2.5	10	2.5
Hg	150	–	75	–	35	–	3	–	<1	–	1	–
Ag	50	25.0	7	3.5	30	15	7	3.5	15	7.5	85	42.5
Bi	40	0.3	3	0.01	10	0.33	5	0.017	–	–	75	0.25
Cu	250	5.00	75	1.50	80	1.60	–	–	100	2.0	50	1.0
Zn	550	0.79	100	0.14	15000	21.0	–	–	–	–	350	0.50
Mn	100	10.00	145	14.50	100	10.00	1	0.10	5	0.50	5	0.50
In	15	0.075	–	–	7	0.035	–	–	–	–	25	0.13
Ge	55	5.50	7	0.70	10	1.00	–	–	–	–	50	5.00
Sn	55	0.18	15	0.05	20	0.067	–	–	10	0.033	60	0.20
Σ, %	0.24		0.11		1.88		0.056		0.025		3.13	

Примечание. В столбцах справа приведены отношения содержания металлов в носителе к содержанию металлов в образце вулканической породы; Σ – суммарное содержание металлов.

Таблица 2. Превращения изопропилового спирта (P = 1 МПа, объемная ($v_{об}$) и массовая (v_m) скорости равны 3.14 и 3.65 $ч^{-1}$)

Образец	$t_п$, °C	Σ, мас. %	Условия опыта		α, %	S, мас. %	
			t, °C	τ, мин		ацетон	вода
Вулканическая порода	550	0.18	350	30	33.0	16.3	83.7
			400	60	54.4	28.7	71.3
			450	90	75.4	44.0	56.0
			450	120	73.9	50.7	49.3
Цеолит-1	610	0.24	300	30	<1.0	–	–
			400	30	89.9	1.8	98.2
			450	60	96.4	11.7	89.3
Цеолит-2	761	0.11	300	30	12.1	–	12.1
			400	15	7.1	–	7.1
Цеолит			400*	30	99.5	–	100
γ-Al_2O_3-3	610	1.88	300	30	92.0	–	92.8
			400*	30	100	–	100
γ-Al_2O_3			300*	30	100	–	100

Обозначения: $t_п$ – температура отбора проб, Σ – суммарное содержание металлов, α – общая конверсия, S – селективность; звездочкой отмечены случаи, когда отходящий газ состоит из пропилена.

(о. Сахалин), имел следующий состав (мас. %): 66.78 SiO_2, 0.16 TiO_2, 11.99 Al_2O_3, 1.16 Fe_2O_3, 0.14 FeO, 3.33 CaO, 0.39 Na_2O, 2.48 K_2O, 3.90 $H_2O_{гигр.}$; потери при прокаливании – 8.16, в том числе цеолитная H_2O – 6.96; сумма – 99.60. Основная фаза – клиноптилолит (75%), примеси – полевой шпат, кварц и слюда (мусковит). Плотность 2.2 г/$см^3$, насыпная масса 1.1 г/$см^3$, удельная поверхность 25 $м^2$/г. Использовали фракции цеолита 1–3 мм.

Навески носителя помещали в кварцевые трубки, через которые в течение 14–17 суток проходил вулканический газ. Температура носителя была равна температура газа. В табл. 1 приведены содержания металлов в носителях после их взаимодействия с вулканическим газом.

Реакцию дегидрирования изучали в установке проточного типа. В кварцевый реактор помещали 1.35 г катализатора. Изопропиловый спирт

Таблица 3. Превращение изопропилового спирта на образцах сибунита

Образец	$t_г$, °C	Σ, мас. %	Условия опыта				β, %	η, %	
			$t_г$, °C	τ, мин	$v_{об}$, $ч^{-1}$	v_m, $ч^{-1}$		общая	в ацетон
Сибунит-4	339	0.056	400	30	3.14	3.65	98.0	23.0	21.1
			400	60	0.94	1.10	96.7	22.4	19.4
			400	90	2.20	2.60	96.6	18.7	15.5
Сибунит-5	610	0.025	400	30	2.20	2.60	89.0	33.0	23.0
			400	60	3.14	3.65	97.6	23.9	22.0
			450	90	3.14	3.65	91.1	49.6	42.1
			450	120	3.14	3.65	100.0	40.3	40.3
			500	30	3.14	3.65	84.6	47.3	33.0
			450	60	3.14	3.65	100.0	12.0	11.9
Сибунит-6	610	3.13	400	30	3.14	3.65	100.0	20.0	20.0
			450	60	3.14	3.65	96.7	38.6	37.7
Сибунит			400	30	3.14	3.65	97.7	10.3	5.3(4.7)

Обозначения: $t_г$ – температура газа, β – выход жидких продуктов, η – степень превращения *i*-PrOH. В скобках – степень превращения в H_2O.

марки "х. ч." и циклогексан марки "х. ч." подавали в реактор с помощью автоматического поршневого дозатора с различной объемной скоростью в слабом токе водорода. Использовали одну и ту же порцию катализатора, изменяя температуру. Жидкие продукты анализировали рефрактометрически и методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на колонке 3 м × 3 мм с 15% полиэтиленгликольадипината на хромосорбе Р и на колонке с порапаком.

В табл. 2 и 3 представлены результаты опытов с изопропиловым спиртом на различных образцах носителей после их взаимодействия с вулканическим газом. Содержания металлов определяли лазерно-спектральным анализом на приборе ЛАФА-1 [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На образце вулканической породы (табл. 2) в интервале 350–450°C общая конверсия изопропилового спирта возрастает от 33 до ~74%. Наряду с дегидрированием в ацетон и водород идет дегидратация с образованием пропилена и воды. При повышении температуры выход ацетона возрастает от 5.4 до 37.5%, а выход пропилена – от 27.6 до 36–42%. При 450°C реакции дегидрирования и дегидратации изопропилового спирта имеют близкие скорости. Дегидрирование циклогексана не наблюдалось в интервале температур от 460 до 600°C.

На цеолите Лютогского месторождения при 400°C и на исходном γ-Al_2O_3 при 300°C изопропиловый спирт дегидратируется нацело (табл. 2), что полностью согласуется с литературными данными. На сибуните при 400°C степень превращения спирта составляет ~10%, причем реакции дегидрирования и дегидратации протекают в равной степени.

Каталитическая активность образца вулканической породы может быть обусловлена присутствием сульфидов металлов, оксидов железа (гематита Fe_2O_3 и магнетита Fe_3O_4), SiO_2, образовавшихся в результате разложения исходных минералов кислотными компонентами вулканического газа (HCl, HF и др.) [10].

На FeO дегидрирование изопропилового спирта наблюдали [11] при 235°C, в то же время как на Fe_2O_3 и на Fe_3O_4 эти реакции начинаются при 350–360°C. Содержание CaO в вулканическом образце в 2.5 раза больше, чем в исходном цеолите. На CaO при 100–200°C дегидрирование протекает на 80–90%, а дегидратация – на 10–20% [12].

Изложенное выше позволяет заключить, что каталитическая активность образца вулканической породы обусловлена совместным влиянием двух факторов: активностью кислотных компонентов исходной породы (SiO_2, Al_2O_3) в реакции дегидратации и сульфидами металлов, катализирующими реакцию дегидрирования. Из данных табл. 3 следует, что обработанные вулканическими газами образцы сибунитов 4–6, содержащие 0.01–0.1 мас. % сульфидов Mn, Mo, Re, Cu и других металлов, обладают дегидрирующими свойствами.

Нанесенные сульфиды и термическая обработка вулканическим газом влияют и на свойства природного цеолита. В сравнимых условиях при 400°C (табл. 2) каталитическая активность образца цеолит-1, полученного при 610°C, в реакции дегидратации по сравнению с природным цеолитом уменьшилась. На образце исходного цеолита

дегидратация в пропилен протекает с селективностью 100%, а на образце цеолита-1 – с селективностью 98%. На последнем с нанесенными сульфидами наряду с дегидратацией протекает реакция дегидрирования – селективность в ацетон ~2%. Повышение температуры реакции от 400 до 450°C приводит к возрастанию содержания продуктов дегидрирования в 7 раз (конверсия повышается от 1.6 до 11.3%) с одновременным незначительным уменьшением количества продуктов дегидратации. Аналогичное влияние температуры на протекание реакции дегидрирования наблюдалось также на образце вулканической породы и на образцах сибунитов с нанесенными сульфидами (табл. 3). Образец цеолита-2, обработанный вулканическими газами при 761°C, обладает значительно меньшей каталитической активностью в реакции дегидратации, чем исходный цеолит, вероятно, вследствие потери части структурных гидроксильных групп, обусловливающих кислотные свойства. Реакция дегидрирования (табл. 2) не протекает на образце цеолит-2, так как в нем суммарное содержание металлов (0.11%) значительно меньше, чем в образце цеолит-1 (0.24%).

Имеющиеся данные не позволяют выявить влияние тех или иных сульфидов на протекание реакции дегидрирования. Данные табл. 1 показывают, что максимальное накопление сульфидов на носителях имеет место при температурах вулканического газа, близких к 600°C. Суммарное содержание металлов в таких образцах достигает 0.2%, а при более высоких (>700°C) и более низких (<360°C) температурах уменьшается в 20–10 раз. Была проведена оценка влияния состава сульфидов, содержащих в носителях, на протекание реакции дегидрирования по сравнению с их составом в образце вулканической породы. Для этого содержания металлов в носителях были отнесены к содержанию таковых в образце вулканической породы. Полученные данные представлены в табл. 1, в которую внесены значения для тех металлов, которые могут являться катализаторами дегидрирования. Содержание соотношения металлов на носителях и в образце вулканической породы (табл. 1) различно для группы Mn, Mo и Re, которых в цеолитах и γ-Al_2O_3 на 1–2 порядка больше, чем в образцах сибунитов, и для Cu, Pb, Zn, Cd, Sn, In, содержание которых во всех образцах одинаково в пределах одного порядка.

Образцы сибунитов с низким содержанием Mn, Mo и Re проявляют активность в реакции дегидрирования, причем, как следует из изложенного (табл. 3), в интервале 400–450°C превращение изопропилового спирта в ацетон возрастает в 2–2.5 раза (от 15–19 до 38–42%). На образце вулканической породы в том же интервале температур превращение спирта также увеличивается от 15 до 33%, а на образце цеолита-1 (табл. 2) в рассматриваемом температурном интервале превращение изопропилового спирта в ацетон увеличивается в 7 раз (от 1.6 до 11.3%).

Активность вулканической породы, образцов цеолита-1 и Al_2O_3-3 в реакции дегидратации в интервале 400–450°C практически постоянна (табл. 2). При этом дегидрирующая активность определяется также наличием Mn, Mo и Re. В пользу этого свидетельствует то, что содержание остальных металлов в исследованных образцах примерно одинаково. Кроме того, протекание реакции дегидрирования не зависит от отношения содержаний Cu, Pb, Zn, Cd и т.п. на образцах вулканической породы, цеолите, сибунитах и Al_2O_3.

Таким образом, установлена каталитическая активность вулканической породы, содержащей сульфиды Mn, Mo, Re, Cu, Pb, Zn и других металлов, в реакциях дегидрирования и дегидратации изопропилового спирта в интервале температур 350–450°C. При этом повышении температуры конверсия в ацетон возрастает в 7 раз, а степень дегидратации в пропилен и воду снижается в 1.3 раза. Дегидратирующая активность образца вулканической породы обусловлена присутствием фаз, обладающих кислотными свойствами. Каталитические системы, образованные из вулканических газов конденсацией сульфидов рения, молибдена и марганца на носителях, обладают активностью в реакции дегидрирования изопропилового спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Shmulovich K.I. et al.* // Nature. 1994. V. 369. № 6475. P. 51.
2. *Kremenetsky A.A., Shaderman F.I., Steinberg G.S. et al.* // Proc. Japan. 8th Symp. Observation of the Contin. Crust through Drilling. 1996. P. 369.
3. *Быкова Е.Ю., Знаменский В.С., Коваленкер В.А. и др.* // Геология рудных месторождений. 1995. Т. 37. № 3. С. 265.
4. *Коржинский М.А., Ткаченко С.И., Бочарников Р.Е. и др.* // Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования. М.: Наука, 1998. С. 2888.
5. *Ряшенцева М.А.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 10. С. 1032.
6. *Ряшенцева М.А.* // Там же. 1998. Т. 67. № 2. С. 175.
7. *Ряшенцева М.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 8. С. 2119.
8. *Ряшенцева М.А.* // Там же. 1998. № 11. С. 2381.
9. *Косовец Ю.Г., Ставров О.Д.* // Локальный спектральный лазерный анализ в геологии. М.: Недра, 1983. С. 104.
10. *Коржинский М.А., Ткаченко С.И., Бочарников Р.Е. и др.* // Докл. РАН. 1998. Т. 361. № 5. С. 671.
11. *Комаров В.А., Буревова Н.С.* // Уч. зап. ЛГУ. 1957. № 211. С. 188.
12. *Крылов О.В., Фокина Е.А.* // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. № 3. С. 421.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2142–2147

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 549.212+543.943

РОЛЬ ВОДЫ В ОКИСЛЕНИИ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

© 2000 г. Н. Н. Зенин, А. Н. Пушкин, А. П. Руденко, А. А. Беззубов, О. В. Болталина

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

Поступила в редакцию 28.05.99 г.

Методом хромато-масс-спектроскопии обнаружено образование предельно восстановленных водород(кислород)содержащих продуктов фрагментации фуллерена C_{60} (нафталин, метилнафталины, капроновая кислота, бензофенон, 6,7-диметил-5,7-октадиен-2-ол и др.) при его окислении молекулярным кислородом, содержащим следы воды, при 520°C без катализатора. Стехиометрическое участие воды в окислении C_{60} представлено как процесс его окислительного гидрато-диспропорционирования на диоксид углерода и водород(кислород)содержащие продукты фрагментации, протекающий параллельно с основным процессом глубокого окисления до CO_2 и составляющего 1/2000 часть от суммарной конверсии фуллерена. Показано, что в тех же условиях при наличии добавок NaOH как катализатора скорость окисления C_{60} возрастает в 2.2 раза и образуется только CO_2.

В работе [1] было показано, что окисление фуллерена C_{60} молекулярным кислородом при 520°C происходит до диоксида углерода (оксид углерода и другие возможные газообразные продукты обнаружены не были). При этом глубокое окисление C_{60} происходит как без введения катализаторов, так и при добавках NaOH (сильно ускоряющих) и P_2O_5, PCl_5, $AlCl_3$ (сильно замедляющих реакцию окисления). В [1] исследовались лишь газообразные продукты окисления. Представляло интерес также исследовать состав промежуточных и побочных тяжелых продуктов окисления C_{60}, которые могли остаться на поверхности кристаллического фуллерена после его частичного окисления. Возможность образования таких промежуточных и побочных продуктов парциального окисления C_{60} можно было предположить на основании наших исследований парциального окисления графита [2] в аналогичных условиях. В тяжелых полупродуктах, экстрагируемых из частично окисленного графита, нами были обнаружены полициклические ароматические углеводороды (дифенил, нафталин, пирен и др.). Из полученных данных следовало, что окисление графита молекулярным кислородом происходило с участием воды, содержащейся в исходном образце графита и в кислороде. Был предложен механизм окислительной фрагментации полициклической сетки графита с промежуточным образованием и декарбоксилированием поликарбоновых кислот с ароматическими ядрами, соответствующими полученным полициклическим ароматическим углеводородам. Аналогичный механизм окисления можно было ожидать и в случае C_{60}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали четыре образца фуллерена C_{60}, полученного методом испарения графита в атмосфере гелия при 50–200 Торр и извлеченного толуолом в аппарате Сокслета. Образец 1 – исходный C_{60}, не подвергавшийся ни химическому модифицированию, ни окислению при 520°C (был в контакте с O_2 только при 20°C). Образцы 2, 3 и 4 – окисленные молекулярным кислородом при 520°C (в случае образца 4 – при 420°C) в течение 30 мин соответственно без предварительного модифицирования и нанесения катализатора, после предварительной обработки P_2O_5 и после предварительной обработки 0.1 н. раствором NaOH, согласно [1].

Хлороформенные вытяжки тяжелых полупродуктов из взятых образцов подвергали хромато-масс-спектральному анализу на газовом хроматографе фирмы "Хьюлетт-Паккард" с масс-селективным детектором HP 5972. Навеску каждого из образцов C_{60} массой 20–40 мг помещали в микрососуд с коническим дном типа Microvial фирмы "Хьюлетт–Паккард", приливали 0.3 мл хлороформа и оставляли на 30 мин, периодически перемешивая содержимое. Затем хлороформ отбирали шприцом типа Hamilton. Операцию повторяли дважды. Объединенный хлороформенный экстракт концентрировали на водяной бане при 55–60°C до 4 мкл.

Для анализа брали 2 мкл концентрата. Условия анализа: температура испарителя 220°C, температура интерфейса 280°C, температура колонки 70°C в течение 2 мин, затем нагрев колонки до 180°C со скоростью 5 K/мин, потом нагрев со скоростью 10 K/мин до 270°C и, наконец, 20 мин при 270°C. Общее время анализа 53 мин.

Таблица 1. Содержание восстановленных продуктов окислительного гидрато-диспропорционирования C_{60} в остатках после окисления

Образец C_{60}	Условия обработки	m_0, мг	m, мг	α, %	Идентифицированные продукты	$\eta \times 10^3$, мас.%
1	O_2, 20°C (H_2O)	26	26	0	толуол	0.32
					1-этил-2-метилбензол	0.14
2	Без катализатора O_2, 520°C (H_2O)	26	23.8	9	толуол	0.14
					капроновая кислота	0.25
					нафталин	0.39
					6,7-диметил-5,7-октадиен-2-ол	0.64
					2-феноксиэтанол	1.35
					1-метилнафталин	0.35
					2-метилнафталин	0.53
					диметилфталат	0.96
					бензофенон	1.00
3	P_2O_5 O_2, 520°C (H_2O)	24	23.3	2.7	толуол	0.20
					этилбензол	0.38
					дибензил	0.50
4	NaOH O_2, 420°C (H_2O)	28	22	20	не обнаружено	0

Обозначения: m_0 – масса исходного образца, m – масса остатка после окисления до CO_2, α – глубина окисления до CO_2, η – выход окисленного остатка.

Масс-спектры органических соединений, снятые в режиме электронного удара получали при следующих параметрах: энергия ионизирующих электронов 70 эВ; температура масс-селективного детектора 170°C; диапазон сканирования масс 33–550 *m/z*; число сканирований в секунду 1–2; число выборок 2; напряжение на электронном умножителе 1635 В; ток эмиссии 50 мкА.

Идентификацию обнаруженных соединений проводили по временам удерживания и с помощью библиотечного поиска в библиотеке NBS54 компьютера. Количественное определение идентифицированных соединений проводили путем интегрирования площадей пиков, полученных по полному ионному току, с последующим определением содержания по калибровочному графику для производных бензола. Количество вещества в пересчете на единицу массы рассчитывали по формуле: $c = a/b$, мкг/мг, где a – количество вещества, найденное в микропробе, мкг; b – навеска вещества, мг. Полученные результаты приведены на рис. 1 и в табл. 1 и 2.

Как видно из рис. 1, только в случае образца 2, т.е. при окислении C_{60} без предварительной модифицирующей обработки и введения катализатора на поверхности образца сохраняется большой набор разных продуктов фрагментации молекулы C_{60} и наблюдается заметный их выход. В случае активного катализатора окисления (NaOH, образец 4) на поверхности не сохраняется никаких тяжелых продуктов фрагментации (все окисляются до CO_2), то же самое наблюдается и в случае пассивирующего (отрицательного) катализатора окисления – P_2O_5 (образец 3). На поверхности образца 3 после окисления не сохраняется продуктов фрагментации C_{60}. Наличие же в его спектре толуола, этилбензола и дибензила можно свя-

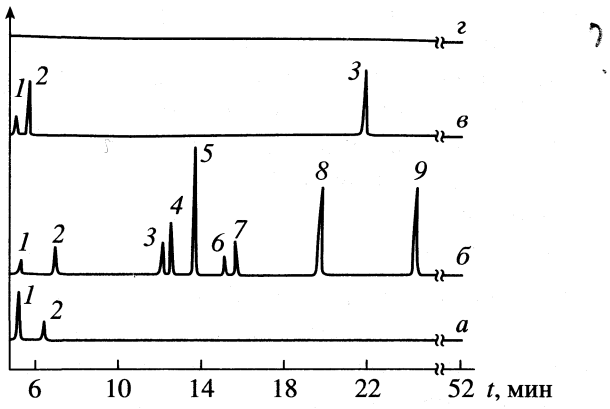


Рис. 1. Хромато-масс-спектрограммы в режиме полного ионного тока для экстрактов образцов фуллерена C_{60}, обработанных в различных условиях согласно [1]; *а* – исходный C_{60}, не подвергавшийся ни химическому модифицированию, ни окислению при 520°C, O_2 при 20°C (*1* – толуол, *2* – 1-этил-2-метилбензол); *б–г* – исходный C_{60}, окисленный молекулярным кислородом при 520°C (при 450°C) в течение 30 мин; *б* – без предварительного модифицирования и нанесения катализатора (*1* – толуол, *2* – гексановая(капроновая)кислота, *3* – нафталин, *4* – 6,7-диметил-5,7-октадиен-2-ол, *5* – 2-феноксиэтанол, *6* – 1-метилнафталин, *7* – 2-метилнафталин, *8* – диметилфталат, *9* – бензофенон); *в* – после предварительной обработки P_2O_5 (*1* – толуол, *2* – этилбензол, *3* – *бис*-бензил (дибензил)); *г* – после предварительной обработки 0.1н. раствором NaOH.

Таблица 2. Корреляция теоретически рассчитанных максимальных выходов восстановленных продуктов окислительного гидрато-диспропорционирования C_{60} по углероду фуллерена при $p = p_{max}$ и соотношение реальных выходов восстановленных продуктов относительно остатка образца фуллерена после окисления

Продукт	Расчет				Эксперимент	
	p_{max}	n_1	n_2	η_1	M	$\eta_2 \times 10^3$
Нафталин	3	30	30	50	0.39	4.39
6,7-Диметил-5,7-октадиен-2-ол	3	30	30	50	0.64	6.61
Бензофенон (флуорен)	2	26	34	43	1.00	10.82
	2					
1-Метилнафталин	2	22	38	37	0.35	3.77
2-Метилнафталин	2	22	38	37	0.53	5.73
Капроновая кислота	3	18	42	30	0.25	2.86
Метан	12	12	48	20		

Обозначения: n_1 и n_2 – число атомов С в восстановленных продуктах и в CO_2, η_1 и η_2 – выход углерода в % от исходного C_{60} и выход продуктов от прореагировавшего C_{60} соответственно; M – масса восстановленных продуктов, мкг/100 мг окисленного остатка.

зать с исходным загрязнением фуллерена толуолом и поликонденсационными превращениями толуола, которые согласно [3] идут в этих условиях по механизму низкотемпературной дегидроконденсации. Данный вывод подтверждается наличием толуола и продуктов его превращений на исходном неокисленном образце 1. Исключая загрязняющий образцы C_{60} толуол и его продукты поликонденсации, в том числе и дибензил, все водородсодержащие а также кислородсодержащие органические вещества (нафталин, метилнафталины, капроновая кислота, 6,7-диметил-5,7-октадиен-2-ол, 2-феноксиэтанол, диметилфталат и бензофенон) можно отнести к продуктам окислительной фрагментации C_{60}. Были обнаружены только эти продукты; других (с близкими и бóльшими массами) – нет (спектр снят до Scan 3880).

Полученный результат подтверждает выводы [2] об участии молекул воды в окислительной фрагментации полициклических углеродных сеток с образованием водородсодержащих углеродистых соединений. Наличие микропримеси воды в зоне реакции в количестве, достаточном для образования найденных водород(кислород)содержащих промежуточных комплексов и составляющем <0.03% от массы прореагировавшего до CO_2 фуллерена, может быть связано как с достаточно высокой сорбционной способностью C_{60} не только к O_2, но и к H_2O, так и с недостаточной осушкой использованного для окисления кислорода традиционными осушителями или же с образованием воды при параллельном окислении толуола, примесь которого содержится в исходном фуллерене.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных следует, что при окислении C_{60} молекулярным кислородом вода участвует как стехиометрический компонент сложного процесса, приводящего, с одной стороны, к образованию предельно окисленной формы (диоксида углерода), а, с другой стороны – к образованию водородсодержащих продуктов фрагментации молекулы C_{60} с предельно восстановленной формой углерода. Имеет место процесс окислительного гидрато-диспропорционирования C_{60} на диоксид углерода и водород(кислород)содержащие продукты фрагментации при стехиометрическом участии O_2 и H_2O.

Из этих данных и результатов работы [2] следует также, что при появлении одного атома водорода в водородсодержащем продукте должна образовываться одна молекула CO_2, т.е. стехиометрическое уравнение диспропорционирования имеет вид

$$C_{60} + nO_2 + pmH_2O = \\ = pC_qH_{2m}(O_i) + (60 - qp - ip/2)CO_2, \quad (1)$$

где $n = (60 - qp - pm/2)$, а предельное число молекул $C_qH_{2m}(O_i)$ (p_{max}), получающееся из одной молекулы C_{60}, определяется соотношением $2m \le (60 - q)$. Например, из одной молекулы C_{60} может получиться не больше трех молекул нафталина или капроновой кислоты, не больше двух молекул метилнафталинов или не больше 12 молекул метана. Повышение выхода водородсодержащих продуктов обусловливается повышением доли H_2O по сравнению с O_2 в образовании CO_2, и, наоборот, вплоть до осуществления "чистого" окисления C_{60} кислородом до диоксида углерода.

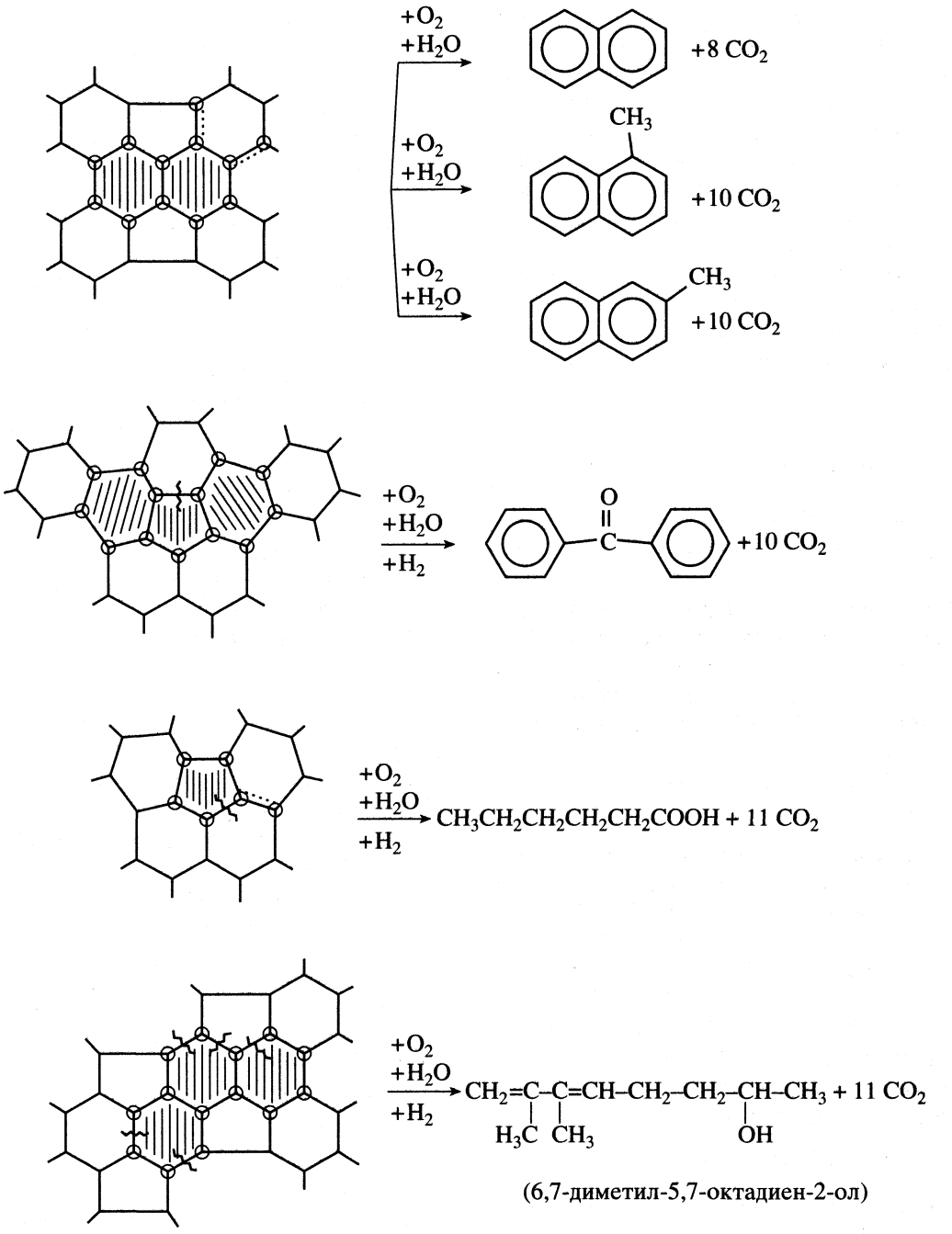


Рис. 2. Схемы "вырезок" идентифицированных водород(кислород)содержащих продуктов из полициклического паркета сферы C_{60}.

Состав и структура установленных водород(кислород)содержащих продуктов окислительного гидрато-диспропорционирования C_{60} в точности соответствует возможным "вырезкам" из полициклического каркаса, образующего молекулу C_{60} (рис. 2). При образовании таких "вырезок" все атомы углерода, входящие в них, восстанавливаются (гидрируются), а все смежные окружающие атомы углерода окисляются до CO_2. В соответствии с [2], образование полициклических ароматических структур связано с промежуточным образованием поликарбоновых кислот с углерод- углеродным ядром (соответствующим структуре "вырезки") с последующим их декарбоксилированием. Можно также предположить и последовательный разрыв окружающих "вырезку" C–C-связей с образованием и декарбоксилированием одиночных карбоксильных групп, что лишь детализирует понимание механизма окислительного гидрато-диспропорционирования C_{60}.

Согласно данным табл. 1 и рис. 1, и активирующая (NaOH), и пассивирующая (P_2O_5) добавки предотвращают образование (накопление) полупродуктов окислительной фрагментации C_{60}. Однако они по-разному действуют на продукты дегидроконденсации толуола и сам толуол: NaOH способствует их полному выгоранию, а P_2O_5 предотвращает их окисление. Из этого следует также, что ни примесь толуола, ни его продукты дегидроконденсации не участвовали в образовании водород(кислород)содержащих продуктов окислительной фрагментации C_{60}, кроме как через их предварительное окисление до H_2O и CO_2. Образование этих продуктов связано лишь с участием воды.

Предложенный механизм окислительного гидрато-диспропорционирования фуллерена C_{60} на водород(кислород)содержащие продукты и диоксид углерода согласуется с известными химическими свойствами C_{60} и результатами исследования его окисления молекулярным кислородом. Известна большая реакционная способность C_{60} в процессах присоединения ненасыщенных молекул и образования галогенсодержащих и гидроксилсодержащих продуктов. Так, при обработке серной кислотой образуются продукты $C_{60}(OH)_x$ [4], при обработке молекулярным фтором – $C_{60}F_{48}$ [5] и т.д.

Очень легко C_{60} взаимодействует с O_2 при комнатной температуре на воздухе. При этом образуются эпоксипроизводные, выделяются CO и CO_2, а по месту расщепления C–C-связи образуются карбонильные группы [6, 7]. При наличии катализаторов окисление C_{60} кислородом воздуха происходит еще более активно. По данным [8], интеркаляты фуллерена $C_{60}M_6$ с атомами щелочных металлов (M = Na, K, Rb, Cs) под действием O_2 при 20–60°C деинтеркалируют:

$$C_{60}M_6 \longrightarrow C_{60}M_4 \longrightarrow C_{60}M_3,$$

что сопровождается окислением C_{60} до CO_2 и образованием соответствующих карбонатов и полиуглеродных продуктов. При этом в случае Na и K в продуктах обнаруживаются только карбонаты и оксифуллерен, а в случае Rb и Cs, наряду с карбонатами, обнаруживается "нефуллереновый углерод".

Следовательно, взаимодействие C_{60} с O_2 при более высоких температурах, соответствующих условиям наших опытов, в направлении начального разрыва C–C-связей и эпоксидирования должно происходить еще более активно даже в отсутствие щелочного катализатора. С другой стороны, вполне возможно начальное присоединение воды к C_{60} с образованием аддуктов с водой $C_{60}(H_2O)_x$ и соединений типа $C_{60}(H)_x$ и $(OH)_y$, хотя в литературе они пока не описаны.

Следует отметить, что концентрация водород(кислород)содержащих промежуточных продуктов в частично окисленном без катализаторов твердом C_{60} (образец 2) составляет 0.00426 мас. % (см. табл. 1). Это составляет с учетом 9%-ной глубины полного окисления C_{60} до CO_2, согласно [1], также очень небольшую величину (0.047%) от прореагировавшего C_{60}. Следовательно, даже в случае окисления C_{60} без катализатора, когда наблюдается сохранение заметных количеств полупродуктов окисления в твердом остатке, основным процессом является полное окисление C_{60}, а окислительное гидрато-диспропорционирование представляет собой побочный или параллельный процесс, составляющий лишь 1/2000 часть от основного.

Учитывая это, можно утверждать, что при окислении кристаллического фуллерена даже без катализатора основная масса молекул C_{60} претерпевает глубокое окисление до конца при каталитическом действии воды

$$C_{60} + 60O_2 \xrightarrow{+H_2O} 60CO_2, \qquad (2)$$

и лишь небольшая часть молекул претерпевает окислительное гидрато-диспропорционирование (1), причем число молекул образующихся водород(кислород)содержащих промежуточных продуктов практически никогда не бывает больше единицы ($p = 1$). Поэтому между соотношениями выходов всех восстановленных продуктов, наблюдаемыми в опыте, должно быть соответствие с предельно возможным (теоретическим) выходом этих продуктов в расчете на углерод C_{60}, что подтверждается существующей корреляцией этих выходов (см. табл. 2).

Разумеется, доля процесса (1) в суммарном превращении C_{60}, определяемом, в основном, процессом (2), должна зависеть от концентрации H_2O в окисляемом твердом C_{60} и в газообразном кислороде. Однако она явно также зависит и от наличия катализаторов, что подтверждается полным отсутствием полупродуктов окисления в твердом остатке C_{60}, предварительно обработанном раствором NaOH (рис. 1). Учитывая, что щелочные металлы способствуют образованию карбонатов при окислении интеркалятов C_{60} на воздухе даже при 20–50°C [8], полное отсутствие полупродуктов окисления C_{60} при наличии щелочных катализаторов при 520°C, по-видимому, можно связать с таким сильным ускорением окислительного процесса (1), при котором все промежуточные продукты успевают выгореть, а H_2O начинает играть роль внестехиометрического компонента, дополнительного катализатора в процессе (2).

Так как авторы работы [8] при окислении интеркалятов C_{60} на воздухе при 20–50°C не обнаружили водород(кислород)содержащих полупродуктов окисления, кроме карбонатов соответствующих щелочных металлов, монооксида C_{60} и "нефуллеренового углерода" (в случае Rb и Cs), то можно полагать, что для осуществления окислительного гидрато-диспропорционирования C_{60} и превращения внестехиометрического участия H_2O в процессе (2) в стехиометрическое в процессе (1), температуры 20–50°C недостаточно. Следовательно, для обнаружения промежуточных водород(кислород)содержащих продуктов окислительного гидрато-диспропорционирования (1) необходимо воздействие O_2 при 450–550°C, отсутствие активных катализаторов окисления и наличие примесей воды в твердом образце C_{60} или в газообразном кислороде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пушкин А.Н., Зенин Н.Н., Кузнецова О.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1577.
2. *Пушкин А.Н., Руденко А.П.* // Химия твердого топлива. 1998. № 6. С. 69.
3. *Руденко А.П.* // Современные проблемы физической химии. Т. 3. М.: Изд-во МГУ, 1968. С. 271.
4. *Long I.C., Fung-Jou L., Jow-Town L.* // Electrochem. Soc. Proc. 1995. V. 10. P. 699.
5. *Багрянцев В.Ф., Запольский А.С., Болталина О.В. и др.* // Докл. АН. 1997. Т. 357. № 4. С. 487.
6. *Wood J.M., Kahr B., Hoke (II) S.H. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 5907.
7. *Greegam K.M., Robbins J.L., Robbins W.K. et al.* // Ibid. 1992. V. 114. P. 1103.
8. *Snyder G.J., Reasley M.R.* // Proc. Symp. om Fullerenes, 1994. P. 614.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2148–2152

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.183

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ БЕЗОТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ АЗОТА

© 2000 г. А. М. Толмачев, Е. Н. Егоров, А. А. Размадзе, М. И. Годовикова

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

Поступила в редакцию 13.05.99 г.

С целью разработки безотходной технологии разделения изотопов азота методом химического обмена предложены и подробно исследованы процессы термокаталитического восстановления серной кислоты (основного отхода производства) метаном до диоксида серы и адсорбционного выделения и очистки последнего для возвращения в основной цикл. Получены все необходимые физико-химические характеристики этих процессов. Показано, что полное восстановление серной кислоты до диоксида серы может быть осуществлено на катализаторах на основе силикагелей, модифицированных солями металлов, в интервале 723–873 K в зависимости от скорости подачи кислоты в реактор.

Тяжелый изотоп азота ^{15}N широко используется в различных областях науки и техники. В настоящее время обсуждается возможность и целесообразность использования так называемого нитридного топлива $(U + Pu)^{15}N$ в бридерных гелиевых реакторах. В этом случае потребность в указанном изотопе резко возрастет.

Одним из основных методов получения тяжелого изотопа азота является химический изотопный обмен в системе оксиды азота – растворенная в воде или адсорбированная на силикагеле азотная кислота [1, 2], основные недостатки которого – большой расход сернистого ангидрида (50 тонн SO_2 на 1 кг ^{15}N), необходимого для обращения потоков и определяющего в основном стоимость целевого продукта, и сложности с утилизацией отхода производства (50%-ного раствора или адсорбированной серной кислоты). Для решения этих проблем и организации безотходного производства изотопа ^{15}N указанным методом нами предложены [3] и в настоящей работе подробно изучены процессы восстановления жидкой или адсорбированной серной кислоты до диоксида серы метаном (образования серы или сероводорода при этом не наблюдалось [3]), протекающие по реакциям:

$$CH_4 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 4SO_2 + CO_2 + 6H_2O, \quad (A)$$

$$CH_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3SO_2 + CO + 5H_2O \quad (B)$$

и адсорбционное выделение диоксида серы из реакционной смеси с его последующим возвращением в основной процесс.

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТАНОМ

Исследование процесса термокаталитического восстановления серной кислоты проводили в двух вариантах.

1. В термостатируемом кварцевом реакторе (I), заполненном катализатором с размерами гранул 2×10^{-3} м и снабженном на входе системами подачи раствора серной кислоты и метана с регулируемыми и измеряемыми скоростями, а на выходе – холодильником и градуированным приемником жидкой фракции.

2. В аналогичном реакторе (II) с движущимся слоем катализатора, на который предварительно наносилось определенное количество (5 моль/кг) серной кислоты. В этом случае подаваемый поток серной кислоты определялся регулируемой и точно измеряемой скоростью движения катализатора. Данный способ восстановления открывает перспективы для разделения изотопов азота ^{14}N и ^{15}N с использованием адсорбированной HNO_3.

Паровой поток из обоих реакторов после холодильника направлялся в хроматограф для периодического определения его состава. Анализ проводили на двух колонках, заполненных порапаком (для разделения CO_2, SO_2, H_2O) и цеолитом NaX (для разделения N_2, CO, CH_4).

В качестве катализаторов реакции восстановления серной кислоты метаном нами были последовательно изучены кварц, особо чистый силикагель (С-3), промышленные образцы силикагеля КСК-Г и КСК-2 и катализаторы, приготовленные путем нанесения (1 мас. %) Fe_2O_3 или V_2O_5 на С-3.

В каждом случае для заданной температуры путем варьирования суммарной скорости подачи

реагентов и инертного газа (азота) в реактор определяли минимальное время контакта серной кислоты с метаном в реакторе, необходимое для достижения ее 100%-ного восстановления до диоксида серы.

На основании данных газохроматографического анализа было установлено, что независимо от температуры и исходного соотношения метана и серной кислоты в реакторах реакции (А) и (В) протекают в соотношении 2 : 1 соответственно. Поэтому суммарная скорость парового потока рассчитывалась на основании балансовых соотношений с учетом скоростей подачи реагентов, инертного газа (азота), температуры и брутто-уравнения процесса восстановления:

$$3CH_4 + 11H_2SO_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + CO + 11SO_2 + 17H_2O.$$

По описанным выше методикам были изучены процессы восстановления серной кислоты метаном в следующих системах:

реактор I – С-3, КСК-Г, Fe_2O_3/С-3;

реактор II – С-3, КСК-2, Fe_2O_3/С-3, V_2O_5/С-3.

Каждый опыт повторяли несколько раз. Полученные средние результаты по зависимости от температуры минимальных времен контакта (τ), необходимых для 100%-ного восстановления серной кислоты различной концентрации до диоксида серы, приведены в таблице и на рис. 1. Кроме того, для проверки стабильности катализатора в случае силикагеля С-3, модифицированного оксидами железа, опыты повторяли 10 раз. Данные таблицы показывают (3а – первые два цикла, 3б – 9 и 10 циклы), что активность катализатора при этом практически не изменяется. Из таблицы видно также (см. 6), что величины τ для 50%- и 98%-ных растворов кислоты практически совпадают, т.е. концентрация кислоты не влияет на скорость реакции, и предварительного концентрирования выходящего из разделительной установки 50%-ного раствора серной кислоты не требуется.

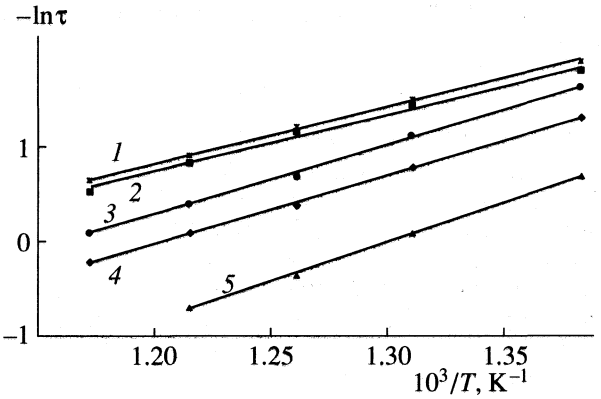


Рис. 1. Зависимости $\ln(1/\tau) = f(1/T)$ для реакций термокаталитического восстановления серной кислоты метаном на различных катализаторах: *1* – С-3, *2* – КСК-2, *3* – С-3, Fe_2O_3, *4* – КСК-Г, *5* – С-3, V_2O_5.

Сравнение данных для двух реакторов показывает, как и следовало ожидать, что получаемые значения τ хорошо согласуются между собой. Поэтому последующий анализ можно проводить, не обращая внимания на тип реактора. Необходимо отметить, что реактор первого типа много экономичнее, так как в нем тепло расходуется только на испарение раствора серной кислоты. В технологически более сложном реакторе второго типа, очевидно необходимом при проведении процесса разделения изотопов в системе газ–адсорбированная азотная кислота, тепло расходуется также на нагрев силикагеля.

Поскольку при одинаковых степенях превращения (β) (в нашем случае практически 100%-ных)

Зависимость минимальных времен контакта (τ, с), необходимых для 100%-ного восстановления серной кислоты различных концентраций (c) метаном, от свойств катализаторов, типа реактора и температуры

№	Катализатор	Тип реактора	$s_{уд}$, м^2/г	c, %	T, K				
					723	763	793	823	853
1	С-3	I	280	70	6.7	4.5	3.4	2.5	1.9
2	С-3	II	280	65	–	4.6	–	2.4	–
3	С-3(Fe_2O_3)	I	280	70	–	3.1	1.8	–	–
3[а]	С-3(Fe_2O_3)	II	280	65	5.1	3.1	2.0	1.5	1.1
3[б]	С-3(Fe_2O_3)	II	280	65	–	3.0	–	1.6	–
4	С-3(V_2O_5)	II	280	65	2.0	1.1	0.7	0.5	–
5	КСК-2	II	320	65	6.0	4.2	3.2	2.3	1.7
6	КСК-Г	I	380	98	3.7	2.2	1.5	1.1	0.8
				50	3.7	2.1	1.6	1.1	0.9

Примечание. Удельная поверхность $s_{уд}$ определялась по методу БЭТ после нескольких циклов работы катализатора.

и различных температурах выполняется соотношение:

$$k(T)\tau_B(T) = \text{const},$$

где k – константа скорости реакции восстановления, то из линейных зависимостей $\ln(1/\tau)$ от $1/T$, имеющих, как видно из рис. 1, практически (с учетом точности определения τ) одинаковый наклон для всех катализаторов, была оценена средняя для реакций (A) и (B) энергия активации E = 50 кДж/моль. Это свидетельствует о практическом отсутствии диффузионных торможений процесса. Достаточно четкая зависимость τ и, следовательно, активности катализаторов от площади их поверхности и ее модифицирования различными добавками также подтверждает, что скорость процесса восстановления лимитируется скоростью поверхностной реакции.

Причины различий активностей катализаторов (в 3–4 раза) на основе особо чистого и модифицированного силикагеля С-3 не совсем ясны. Скорее всего, они связаны с небольшими изменениями энергии активации, которые не могли быть обнаружены нами при достигнутой точности определения τ. Наибольшую активность при этом проявляет катализатор с оксидами ванадия, однако, мы считаем целесообразным рекомендовать для промышленного использования катализатор с оксидами железа, поскольку при использовании первого из них нами было отмечено образование следовых количеств серы и даже сероводорода.

Что касается данных для промышленных силикагелей КСК-2 и КСК-Г, то соотношение их активностей между собой и с активностями катализаторов на основе С-3, очевидно, связано с различиями в площадях поверхности (КСК-2 и С-3) и содержанием примесей оксидов железа и, возможно, других (хром, ванадий и т.п.) металлов (КСК-Г, С-3 и С-3/Fe_2O_3).

К сожалению, и в литературе нет сведений о возможном механизме реакции восстановления серной кислоты метаном (или другими углеводородами). Поэтому приводимый ниже механизм реакции (и объяснения на его основе наших данных) следует рассматривать лишь как возможный, но требующий дополнительной экспериментальной проверки.

Если принять, что окисление метана до оксида и диоксида осуществляется в результате следующих последовательных стадий (Kt – катализатор):

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2O + SO_3, \quad (1)$$

$$SO_3 + Kt \rightleftharpoons SO_3Kt, \quad (2)$$

$$SO_3Kt \rightleftharpoons SO_2 + O + Kt, \quad (3)$$

$$CH_4 + O \rightleftharpoons CH_3OH, \quad (4)$$

$$CH_3OH + SO_3 \rightleftharpoons CH_2O + SO_2, \quad (5)$$

$$CH_2O + SO_3 \rightleftharpoons CH_2O_2 + SO_2, \quad (6)$$

$$CH_2O_2 \rightleftharpoons CO + H_2O, \quad (7)$$

$$CO + SO_3 \rightleftharpoons CO_2 + SO_2 \quad (8)$$

и стадией, лимитирующей скорость реакции, является поверхностная реакция (3), то можно дать такое качественное объяснение полученных нами результатов: а) соотношение количеств диоксида и оксида углерода не зависит от свойств катализатора и остается приблизительно постоянным и равным 2 : 1 при различных температурах за счет согласованной температурной зависимости констант скорости реакций (7) и (8); б) изменение активностей катализаторов на основе силикагелей связано (как уже было отмечено выше) с небольшими изменениями энергии активации реакции (3) и поверхности катализаторов; в) значения τ не зависят от избыточной (по сравнению со стехиометрически необходимой) концентрации метана.

Кроме того, возможно и некоторое изменение скорости стадии (3) за счет энтропийного множителя константы скорости. Этот фактор также может быть причиной некоторого изменения активности катализаторов на основе силикагеля С-3 при его модифицировании оксидами железа или ванадия.

Полученные нами данные достаточны для выбора оптимальных условий работы и оценки требуемых размеров промышленных реакторов в зависимости от подлежащих восстановлению количеств серной кислоты.

ВЫДЕЛЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ ИЗ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

В результате реакций, протекающих в реакторах обоих типов, получается смесь, состоящая из H_2O, SO_2, CO_2, CO и CH_4. Для выделения чистого SO_2 на первой стадии поток очищается в блоке конденсации от основного количества содержащихся в нем паров воды. Остаточное давление водяного пара в выходящем из конденсатора (в лабораторных условиях – холодильника) потоке колебалось в пределах 0.017–0.025 атм. Дальнейшее выделение SO_2 из потока, в котором отношение диоксида серы к остальной газовой смеси составляет ~4 : 1, может быть осуществлено в двух вариантах.

В первом случае, очевидно, более экономичном, основное количество диоксида серы выделяется из потока за счет повышения давления (компремирования) до 5–15 атм (равновесное давление пара над жидким диоксидом серы ~3 атм при 300 K). Эта процедура подробно описана в литературе, и поэтому нами не рассматривалась. Затем поток, содержащий ~10% SO_2, а также диоксид и оксид углерода (следы метана), направ-

лялся в разработанный нами блок адсорбционного концентрирования диоксида серы.

Во втором случае компремирование не используется. Поток после блока конденсации сразу направляется в блок адсорбционного концентрирования. В качестве адсорбента используется промышленный уголь СКТ-6, на котором SO_2 адсорбируется сильнее всех других компонентов смеси [4].

Для адсорбционного выделения диоксида серы нами была предложена методика, исключающая применение дополнительных веществ для регенерации адсорбента и выделения адсорбированного SO_2, и использующая возможность его сжижения при 300 K и давлениях ~3 атм.

Из изотерм адсорбции SO_2 [4] следует, что при 300 K уголь СКТ-6 адсорбирует ~8 моль/кг диоксида серы при его давлении 0.7–0.8 атм (исходный поток – до компремирования), и ~2 моль/кг при давлении 0.1–0.15 атм (поток после компремирования), а при 550 K и 3 атм – ~1 моль/кг. Поэтому в наших опытах СКТ-6 использовался при выделении диоксида серы из потока без его компремирования.

Возможность осуществления предложенной методики была экспериментально проверена нами на адсорбционной установке, включающей блок подачи смеси после восстановительного реактора, адсорбирующую термостатируемую колонку, заполненную углем СКТ-6 (0.25–0.5 мм) и систему вентилей, позволяющих направлять выходящий поток на сброс, на газохроматографический анализ или в специальную емкость для сбора жидкого диоксида серы, снабженную манометром.

Опыты проводили следующим образом: в первом цикле колонку прогревали при 573 K в токе азота, а затем охлаждали до ~300 K. В колонку подавали (после удаления воды конденсацией) поток реакционной смеси и снимали выходную кривую SO_2 (анализ газохроматографический, см. выше). После насыщения колонки диоксидом серы (т.е. при практически полном вытеснении из нее N_2, CH_4, CO и CO_2) поток останавливали, выход колонки соединяли с емкостью для жидкого SO_2, находящейся при ≈300 K, и колонку нагревали до различных температур (423, 453, 483, 523 K). При десорбции SO_2 его давление поднималось до 3 атм и избыток сжижался в емкости. Затем колонка отключалась от емкости с жидким SO_2 и охлаждалась. При этом оставшийся диоксид адсорбировался на угле. Затем в колонку вновь подавали реакционную смесь, и вся процедура повторялась. Очевидно, что емкость колонки при этом уменьшалась на массу диоксида серы, оставшегося при регенерации в колонке. Соответствующие разным температурам десорбции выходные кривые диоксида серы приведены на рис. 2.

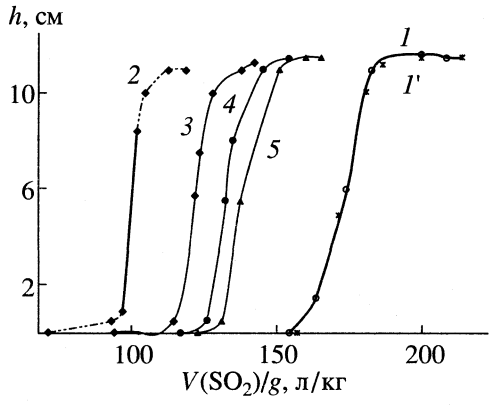


Рис. 2. Выходные кривые SO_2 на колонке, заполненной углем СКТ-6, после ее регенерации при различных температурах: *1*, *1'* – 573 (в токе азота в первом и 20-м циклах соответственно), *2* – 423, *3* – 453, *4* – 483, *5* – 523 K. Пояснения в тексте.

После проведения 20 циклов адсорбция–регенерация колонку вновь прогревали в токе азота. Выходная кривая SO_2 практически совпала с исходной, что означает стабильность адсорбента в рассматриваемом процессе. Из рис. 2 видно, что оптимальная температура десорбции находится в интервале 450–480 K, так как последующее ее повышение не приводит к заметному увеличению десорбции (и соответственно к повышению рабочей емкости колонки) диоксида серы. Выходящий из адсорбера оксид углерода с примесью метана сжигался в факеле до диоксида углерода и воды.

На основании полученных данных нами разработана четырехсекционная схема осуществления непрерывного извлечения диоксида серы из реакционной смеси с автоматическим переключением потоков по мере насыщения адсорберов. Газохроматографический анализ сконцентрированного по данной схеме диоксида серы показал, что он содержит примеси воды, диоксида углерода (не более 1%) и следовое количество оксида углерода и без дальнейшей очистки может быть направлен в установку по разделению изотопов азота в системе газ–жидкость.

Для использования диоксида серы в процессе разделения изотопов азота в системе адсорбированная азотная кислота–оксиды азота необходима его дополнительная осушка. Мы предложили использовать для этой цели силикагель с нанесенной серной кислотой, выходящий из реактора обращения потоков в методе разделения изотопов азота. Емкость такого хемосорбента составляет ~5 и 2 моль воды/кг при 300 и 480 K соответственно. При этом сам диоксид серы практически не адсорбируется. Соответствующие выходные кривые паров воды на таком адсорбенте приведены на рис. 3. Содержание воды на уровне 10^{-2}% опре-

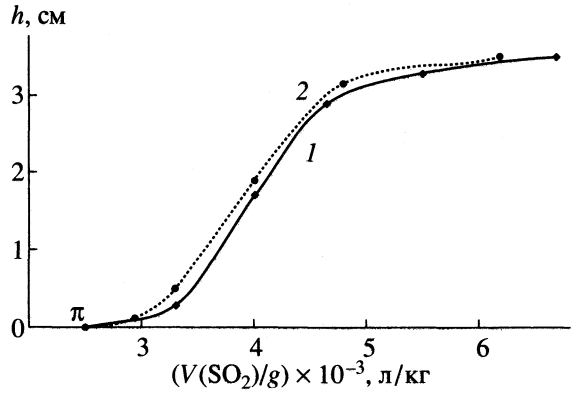


Рис. 3. Выходные кривые паров воды (2.5 об. %) из потока SO_2 на колонке с силикагелем С-3 с нанесенной серной кислотой (4 моль/кг) в первом (*1*) и 10 (*2*) циклах осушки; π – точка проскока паров воды на уровне 10^{-4}%. Пояснения в тексте.

деляли газохроматографически. После проведения 10 циклов адсорбция–десорбция емкость осушителя практически не изменилась. В специальном опыте для детектирования концентрации воды на уровне ~10^{-4}% использовали силикагель с нанесенным на него оксидом ванадия. На рис. 3 эта точка отмечена буквой π.

Таким образом, на основании проведенных исследований нами предложена общая схема безотходного производства изотопа азота ^{15}N, представляющая комбинацию установок по разделению изотопов азота в системах оксиды азота–растворенная или адсорбированная азотная кислота с последовательно соединенными реакторами восстановления жидкой или адсорбированной серной кислоты, конденсаторами водяного пара, блоками компремирования и (или) адсорбционного выделения и (если необходимо) осушки диоксида серы. Такая схема позволяет не только перейти к экологически чистой технологии, но и существенно снизить стоимость целевого продукта, поскольку экономические оценки показали, что стоимость регенерированного диоксида серы в 2–3 раза меньше его закупочной стоимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spindel W., Taylor T.* // Patent USA № 2923601, 02.02.1960.
2. *Байрамов В.Т., Толмачев А.М., Хлебников С.Х. и др.* // Патент РФ № 1443259, 08.01.1986.
3. *Толмачев А.М., Егоров Е.Н., Егиазаров А.С., Лещинская А.И.* // Патент РФ № 1823208, 27.06.1991.
4. *Кельцев Н.В.* // Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. С. 425.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2153–2157

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 546.4'711-31:541.67

ИЗУЧЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МАНГАНАТА ЛИТИЯ(III) МЕТОДОМ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

© 2000 г. В. В. Карелина, В. С. Горшков, Я. Н. Блиновсков, Д. Г. Келлерман

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

Поступила в редакцию 18.10.99 г.

Показано, что метод магнитной восприимчивости является удобным инструментом для исследования процесса окисления соединений, содержащих переходные металлы, его применение позволяет одновременно получать как кинетические параметры процесса, так и данные о свойствах соединения на различных стадиях окисления. Установлено, что продуктом низкотемпературного окисления $LiMnO_2$ является кубическая шпинель, близкая по своим свойствам $Li_4Mn_5O_{12}$. Сделан вывод, что описанный процесс может быть рассмотрен как один из способов синтеза литий-марганцевых шпинелей с повышенным содержанием лития.

Метод магнитной восприимчивости, точный и чувствительный инструмент исследования, довольно широко используется в химии, но его применение ограничивается в основном изучением состояния вещества, а не химических процессов, происходящих в нем либо с его участием. Имеются лишь отдельные попытки расширить возможности этого метода. Так, например, в [11] с помощью метода магнитной восприимчивости были оценены термодинамические параметры процессов дефектообразования в $LiCoO_2$ и сделаны выводы о природе дефектов, а в [2] детально изучен процесс упорядочения в карбиде ниобия. Известны отдельные работы, посвященные магнетохимическому исследованию реакций разложения оксидов и гидроксидов переходных металлов, а также синтеза ферритов [3]. В настоящей работе приводятся данные, демонстрирующие возможности метода магнитной восприимчивости при изучении процесса окисления сложного оксида – манганата лития(III).

Как показано в [4], единственным продуктом окисления $LiMnO_2$ в интервале 570–670 K является фаза со структурой литий-марганцевой шпинели, причем соотношение Li/Mn в ней значительно превышает стехиометрическое для $LiMn_2O_4$. Как известно, марганцевая шпинель рассматривается как наиболее перспективный катодный материал для химических источников тока с неводным электролитом, сочетающий высокий потенциал по отношению к Li/Li^+ с относительно низкой стоимостью и отсутствием токсического воздействия на человека и окружающую среду. Наилучшие катодные свойства демонстрируют именно шпинели с повышенным содержанием лития [5], потому изучение параметров процесса низкотемпературного окисления $LiMnO_2$, позволяющего получать такие шпинели, представляет определенный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реактивами для получения $LiMnO_2$ служили Mn_2O_3 и Li_2CO_3. Синтез проводили в атмосфере гелия при 750°C в течение 20 ч. По данным рентгенофазового анализа продукт имел орторомбическую структуру $LiMnO_2$ с параметрами $a = 2.804$ Å, $b = 5.751$ Å, $c = 4.579$ Å. Для использования в качестве эталона синтезировали марганцевую шпинель $LiMn_2O_4$. Синтез проводили на воздухе в течение 20 ч при 700°C. Исходными реактивами служили карбонат лития Li_2CO_3, оксиды марганца Mn_2O_3 и MnO_2, взятые в стехиометрическом соотношении. Полученная фаза имела кубическую структуру с $a = 8.229$ Å.

Данные о фазовом составе исходных веществ и продуктов окисления были получены с помощью автодифрактометра STADI-P фирмы "STOE". Магнитную восприимчивость измеряли методом Фарадея. Ошибка измерения не превышала 1.5%. Окисление $LiMnO_2$ осуществляли на воздухе непосредственно в установке по измерению магнитной восприимчивости. Дериватографическое исследование проводили на установке МОМ в интервале 300–1100 K в режиме термогравиметрии (ТГ) с постоянной скоростью нагрева 7.5 K/с, а также в Q-режиме с предельной скоростью изменения массы 0.03%/мин. Чувствительность измерений была не хуже 0.02%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью выбора оптимальной температуры окисления был проведен термогравиметрический эксперимент. Результаты этого исследования при-

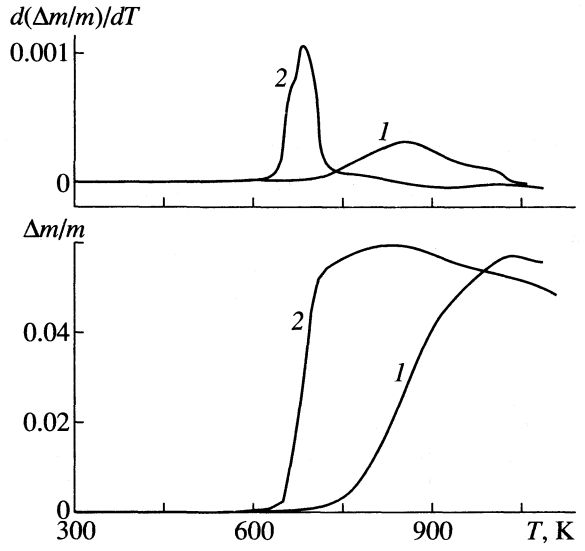


Рис. 1. Относительное изменение массы (нижний график) и его производная при дериватографическом исследовании $LiMnO_2$ на воздухе в интервале 300–1100 K; *1* – при нагреве с постоянной скоростью 7.5 K/мин, *2* – при максимальной скорости относительного изменения массы образца 0.03 %/мин.

ведены на рис. 1. Начало окисления независимо от условий съемки фиксируется уже при ~580 K, а максимальная скорость увеличения массы достигается в Q-режиме при 680 K, а в обычном режиме ТГ – лишь при 840 K. Различие в данных, полученных при двух режимах термогравиметрии, в нашем случае объясняется квазиравновесностью Q-режима [6], позволяющего исключить кинетические факторы, связанные с размером частиц вещества. Подтверждением этого служит тот факт, что максимум скорости окисления в Q-режиме хорошо совпадает с данными [4], полученными в обычном ТГ-эксперименте при использовании высокодисперсного манганата лития (III).

Таким образом, оптимальная температура проведения процесса окисления составляет 680 K, использование более низкой температуры приводит к заметному уменьшению скорости реакции и существенному увеличению времени опыта. Но, как показали предварительные опыты, при температуре выше 670 K, в продукте окисления, кроме шпинели, появляется Li_2MnO_3. Согласно приведенным соображениям, окисление $LiMnO_2$ с одновременным измерением магнитной восприимчивости проводилось при 660 K. Особенностью температурного режима эксперимента, отображенного на рис. 2, является сочетание изотермических участков, после которых образец быстро охлаждался, с участками, на которых измерения восприимчивости проводились во время нагрева образца до 660 K.

Возможность использования метода магнитной восприимчивости для изучения процесса окисления соединений, содержащих переходные металлы, основана на том, что в процессе реакции изменяется степень окисления иона этого переходного металла, и, следовательно, магнитный момент, связанный с ним. Так, окисление манганата лития(III) можно описать следующей формулой:

$$LiMn^{3+}O_2 + (\delta/2)O_2 \longrightarrow \text{“}LiMn^{3+}_{1-2\delta}Mn^{4+}_{2\delta}O_{2+\delta}\text{”},$$

при $\delta \le 0.5$.

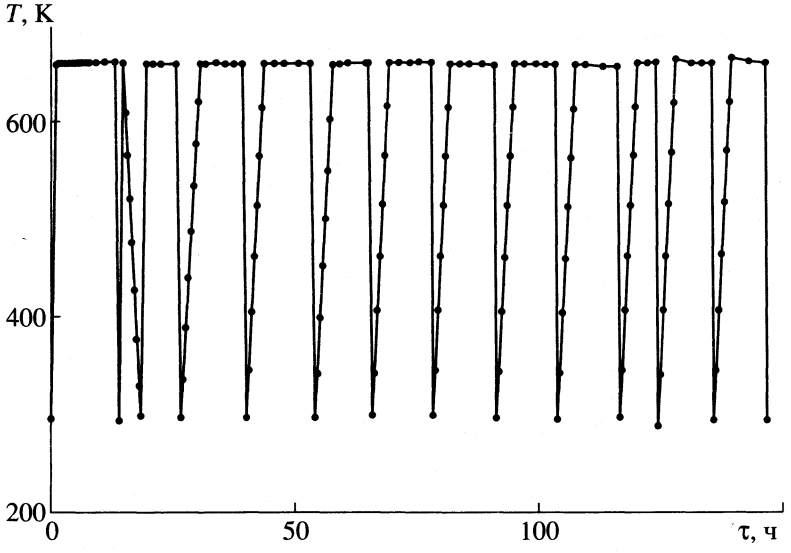


Рис. 2. Температурный режим проведенного магнетохимического исследования. Точки – результаты измерения магнитной восприимчивости.

Магнитная восприимчивость большинства сложных оксидов при высоких температурах хорошо описывается законом Кюри–Вейсса

$$\chi_m = \chi_0 + C/(T - \Theta),$$

где χ_0 – температурно независимый член; C – постоянная Кюри, связанная с магнитным моментом иона μ выражением $\mu^2 = 8C$; Θ – постоянная Вейсса, характеризующая магнитное взаимодействие ионов в структуре вещества.

Магнитная восприимчивость исходного $LiMnO_2$ – довольно сложная функция от температуры [7, 8], что связано с явлениями дальнего и ближнего магнитного порядка, но при относительно высоких температурах ($T > 600$ K) она изменяется монотонно и также может быть описана, как показано в [7], с помощью закона Кюри–Вейсса. Для $LiMnO_2$ получены следующие параметры: $\chi_0 = 1.52 \times 10^{-4}$ см^3/моль, $C = 2.917$ см^3 K/моль, $\Theta = -750$ K; для $LiMn_2O_4$: $\chi_0 = 6.46 \times 10^{-5}$ см^3/моль, $C = 4.713$ см^3 K/моль, $\Theta = -244.3$ K. Эффективный магнитный момент, приходящийся на формульную единицу $LiMn_2O_4$, составляет $6.14\mu_Б$, что близко к чистоспиновому значению суммарного магнитного момента пары $Mn^{3+}(3d^4)$–$Mn^{4+}(3d^3)$ ($\mu_{эф} = 6.24\mu_Б$).

Для двухфазного продукта окисления в силу аддитивности магнитной восприимчивости можно записать

$$\chi_m = (1 - n_2)\chi_{m1} + n_2\chi_{m2},$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к исходному веществу и конечному продукту, а n_i – их мольные доли.

В условиях различия восприимчивостей продукта и исходного вещества при температуре изотермического отжига, учитывая, что $\chi_m(0) = \chi_{m1}$, получаем кинетическое уравнение, позволяющее оценить скорость протекания реакции:

$$\alpha(\tau)|_{T = \text{const}} = [\chi_m(\tau) - \chi_m(0)]/[\chi_{m2} - \chi_m(0)], \quad (1)$$

где $\alpha = n_2$ – степень превращения реакции. В случае, если восприимчивость продукта окисления неизвестна, то в качестве оценки этой величины можно использовать асимптотическую восприимчивость продукта $\chi_m(\infty)$.

На рис. 3 представлена кинетическая кривая, показывающая зависимость магнитной восприимчивости от времени при изотермическом отжиге $LiMnO_2$ на воздухе. При 660 K, как показал термогравиметрический анализ в изотермических условиях, за $\tau \approx 30$ ч достигается $\delta = 0.45$, а продуктом реакции является кубическая шпинель. Такого типа шпинели описаны в работе [6]. Начальный участок кинетической кривой, на котором наблюдается резкое возрастание восприимчивости, соответствует двухфазной области. По данным рентгенофазового анализа, при $\tau < 20$ ч в продуктах реакции наряду с образовавшейся кубической шпинелью присутствует двойной оксид $LiMnO_2$, количество которого со временем уменьшается. При более длительных выдержках продукт реакции однофазен. На рис. 3 приведена также зависимость магнитной восприимчивости от времени при комнатной температуре. Эти данные являются результатом измерений, сделанных после промежуточных охлаждений продуктов окисления $LiMnO_2$ в соответствии с выбранным термическим режимом (рис. 2). Кроме того, на рис. 3 изображена зависимость приведенной степени превращения от времени окисления, построенная по данным рис. 3 с использованием формулы (1). Данные для двух использованных температур измерения хорошо согласуются. На начальных стадиях скорость процесса окисления $LiMnO_2$ практически постоянна, а затем резко уменьшается. Резкое уменьшение скорости реакции начинается после ~15 ч окислительного отжига, т.е. еще в двухфазной области.

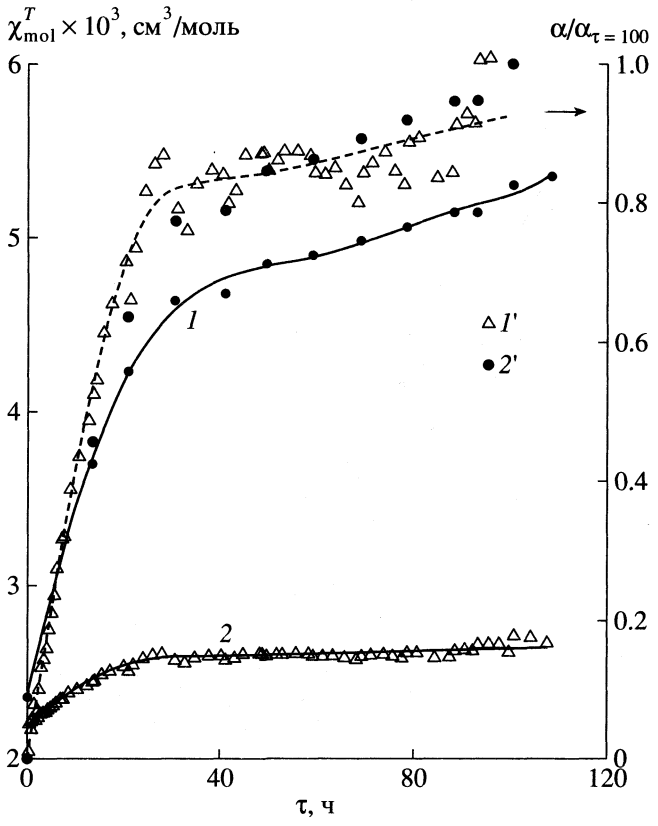


Рис. 3. Зависимости магнитной восприимчивости при 298 (*1*) и 660 K (*2*) продукта окисления $LiMnO_2$ и приведенной степени превращения по данным измерений магнитной восприимчивости при 298 (*1'*) и 660 K (*2'*) от времени окисления.

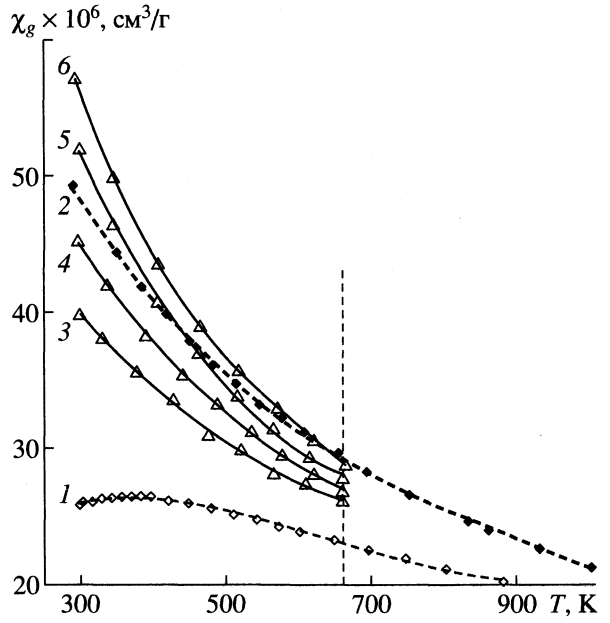


Рис. 4. Политермы магнитной восприимчивости $LiMnO_2$ (*1*) и $LiMn_2O_4$ (*2*), а также продуктов окисления $LiMnO_2$ на различных стадиях процесса (*3* – 12, *4* – 18, *5* – 53, *6* – 91 ч).

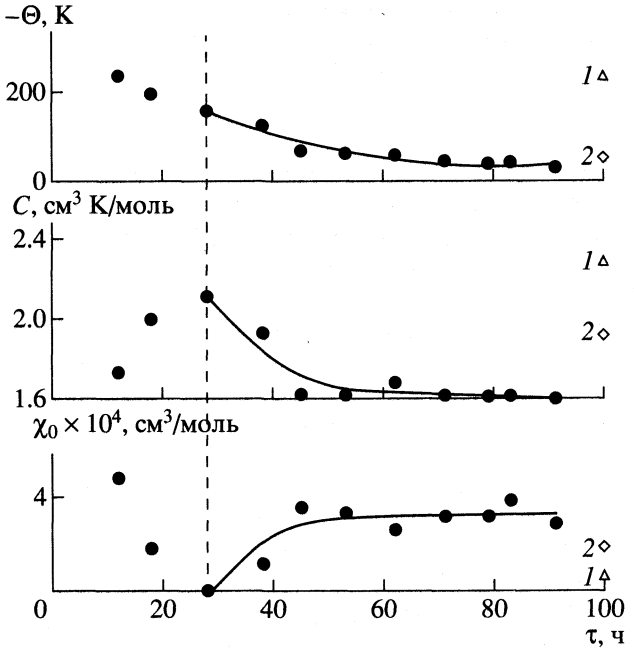


Рис. 5. Изменение параметров уравнения Кюри-Вейса для продукта окисления $LiMnO_2$ в зависимости от времени отжига; *1* – $LiMn_2O_4$, *2* – $Li_4Mn_5O_{12}$.

Наряду с изотермами магнитной восприимчивости, полученными в процессе отжига $LiMnO_2$, сопровождающегося окислением последнего с образованием шпинельной фазы, был получен также ряд политерм магнитной восприимчивости (рис. 4), которые могут дать информацию о состоянии образца на различных стадиях процесса. Измерения проводились при температурах, не превышающих температуру отжига, которая отмечена на рис. 4 пунктирной линией. Для сравнения на том же рисунке изображены температурные зависимости магнитной восприимчивости $LiMnO_2$ и $LiMn_2O_4$.

Полученные температурные зависимости магнитной восприимчивости продуктов окисления $LiMnO_2$ подчиняются закону Кюри–Вейсса, параметры которого приведены на рис. 5. На этом рисунке по оси абсцисс отложено время отжига, предшествующего измерению конкретной температурной зависимости магнитной восприимчивости. На приведенных зависимостях хорошо видна граница двухфазной области при $\tau \approx 30$ ч, положение которой совпадает с перегибом на кинетической кривой изотермического отжига (рис. 3), а также подтверждается результатами рентгенофазового анализа. В силу того, что параметры уравнения Кюри–Вейсса не являются аддитивными, их рассмотрение имеет смысл только в однофазной области, где они монотонно изменяются, достигая насыщения при $\tau > 70$ ч. Уменьшение значения константы Кюри (C) в зависимости от продолжительности отжига свидетельствует о протекании процесса окисления $Mn^{3+}(\mu^2 = 24) \longrightarrow Mn^{4+}(\mu^2 = 15)$. Параллельно с этим процессом происходит ослабление взаимодействия между ионами марганца, выражающееся в уменьшении абсолютной величины константы Вейсса (Θ) до ≈–40 K (по сравнению с $\Theta = -244.3$ K для $LiMn_2O_4$). Следовательно, несмотря на то, что конечный продукт окисления $LiMnO_2$ имеет струк-

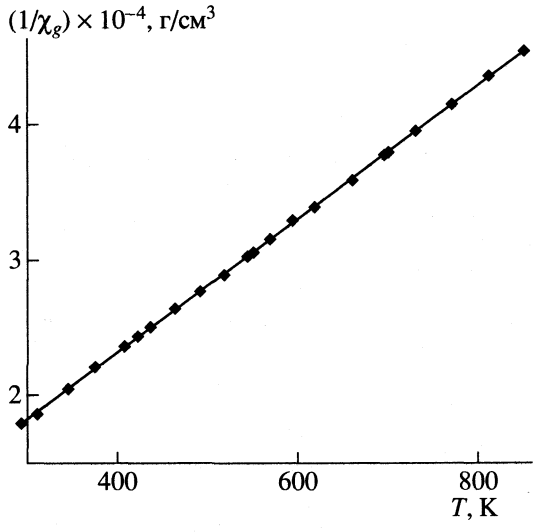


Рис. 6. Обратная магнитная восприимчивость $Li_4Mn_5O_{12}$.

туру кубической марганцевой шпинели, по своим свойствам он заметно отличается от нее.

Можно предположить, что получившаяся в процессе окислительного отжига $LiMnO_2$ кубическая шпинель близка к шпинели $Li_4Mn_5O_{12}$, распределение катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям в которой может быть представлено следующим образом: $(Li)_{8a}[Li_{1/3}Mn_{5/3}]_{16d}O_4$ [9]. Степень окисления марганца в такой шпинели достигает предельного значения (4+), и благодаря тому подавляется эффект Яна–Теллера, препятствующий высокой циклируемости шпинельных катодных материалов [10]. С целью проверки сделанного предположения был синтезирован образец $Li_4Mn_5O_{12}$. Синтез проводился на воздухе в течение 130 ч при 400°C. В качестве исходных компонентов были взяты нитрат лития $LiNO_3$ и оксид марганца MnO_2. Полученный продукт был кубическим и однофазным с параметром решетки a = 8.172 Å.

На рис. 6 приведена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости полученной фазы. Линейность зависимости свидетельствует о парамагнитном характере восприимчивости $Li_4Mn_5O_{12}$. Были получены следующие параметры уравнения Кюри–Вейсса: $\chi_0 = 1.81 \times \times 10^{-4}$ см^3/моль, C = 1.89 см^3 K/моль, $\Theta = -51$ K. Для удобства сравнения с данными, полученными для продукта окисления $LiMnO_2$, все величины отнесены к формульной единице $Li_{4/5}MnO_{12/5}$. Магнитный момент, приходящийся на такую формулу, составляет $3.88\mu_Б$, что совпадает с чистоспиновым значением для Mn^{4+}. Как видно из данных рис. 5, по своим магнитным характеристикам фаза, полученная в результате низкотемпературного окисления $LiMnO_2$, довольно близка $Li_4Mn_5O_{12}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32566а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Горшков В.С., Келлерман Д.Г., Карелина В.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1041.
2. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* // Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 5. С. 1528.
3. *Браун М., Доллимор Д., Галвей А.* Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 359 с.
4. *Tabuchi M., Ado K., Masquelier C. et al.* // Solid State Ionics. 1996. V. 89. P. 53.
5. *Strobel P., Le Cras F., Anne M.* // J. Solid State Chem. 1996. № 1. V. 124. P. 83.
6. *Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И.* Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. Новосибирск: Наука, 1989. 111 с.
7. *Келлерман Д.Г., Горшков В.С., Зубков В.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 6. С. 1012.
8. *Greedan J.E., Raju N.P., Davidson I.J.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 128. P. 209.
9. *Tokeda T., Hayakawa H., Akiba E. et al.* // J. Power Sources. 1997. V. 68. P. 613.
10. *Kim J., Manthriam A.* // J. Electrochem. Soc. 1998. № 4. V. 145. P. L53.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2158–2161

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.1

ЭКСТРАПОЛЯЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ *н*-АЛКАНОВ И *н*-СПИРТОВ

© 2000 г. В. Н. Карцев, В. В. Цепулин, Л. С. Штыкова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Поступила в редакцию 09.03.99 г.

Предложены уравнения для расчета, предсказания объемных свойств жидкостей гомологических рядов *н*-алканов и *н*-спиртов с высокой точностью в интервале 10–90°С. Показано, что данные уравнения применимы почти для всех жидких членов гомологических рядов.

Известны уравнения для расчета объемных свойств обширного класса жидкостей [1], но они не отличаются высокой точностью. Монография [2] посвящена специальным методам расчета физико-химических свойств индивидуальных углеводородов, но и эти методы не позволяют предсказать объемные свойства углеводородов с ошибкой, лежащей в рамках доверительного интервала лучших экспериментальных исследований. Этому требованию удовлетворяют, как правило, интерполяционные уравнения в виде полиномов, воспроизводящие какое-либо конкретное свойство. Так, изотермическая сжимаемость *н*-алканов воспроизводится полиномом четвертой степени по n (n – число атомов углерода в углеводородной цепочке [3]), а спиртов – третьей степени [4]. Но такого вида уравнения имеют, по крайней мере, два недостатка: а) отсутствие какого-либо физического смысла коэффициентов уравнения; б) они интерполяционные и поэтому не обладают достаточной общностью. Для расчета объемных свойств *н*-алканов и *н*-спиртов нами найден способ, несколько сглаживающий указанные недостатки, но не уменьшающий точности воспроизведения и предсказания результатов эксперимента.

В предлагаемом подходе мы исходим из следующего. Строение и свойства жидких сред определяются силами взаимодействия между их структурными единицами. Как отмечает А.И. Китайгородский [5], *н*-алканы – класс веществ, которые занимают промежуточное, переходное положение между низкомолекулярными соединениями и полимерами. Отличительная особенность межмолекулярных взаимодействий в *н*-алканах – их однотипность и практическая равнозначность, а число этих взаимодействий растет пропорционально числу атомов углерода в углеводородной цепочке [6]. Свойства низших членов гомологического ряда *н*-алканов обусловлены межмолекулярными связями. При достаточно большом значении n *н*-алканы по своей природе приближаются к полимерам, свойства которых в большей степени определяются внутримолекулярными взаимодействиями [7]. Такой качественный переход неизбежно должен сопровождаться асимптотическим стремлением с ростом n полной энергии парафина к энергии полимера.

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД *н*-АЛКАНОВ

Связь объемных свойств конденсированных сред с их энергетическими характеристиками общеизвестна, хотя ее аналитический вид известен далеко не всегда. Тем не менее, согласно уравнениям термодинамики [8], объемные свойства находятся из характеристических функций через операции дифференцирования. Если предположить асимптотическую зависимость характеристических функций *н*-алканов от n в виде экспоненты, то и их объемные свойства также будут экспоненциальными функциями. Эти соображения побудили нас искать зависимость плотности жидких *н*-алканов от числа углеродных атомов в форме:

$$\rho = \rho_0 \exp(-Ax - Bx^2), \qquad (1)$$

где $x = 1/n$; ρ_0, A и B – функции температуры t, °С. Их явный вид, найденный методом наименьших квадратов по данным [9, 10] для температурного интервала 0–90°С и $6 \le n \le 20$, следующий:

$$\rho_0, \text{ кг/м}^3 = 860.95 - 0.5141t + 8 \times 10^{-5}t^2,$$

$$A = 1.4380 + 4.242 \times 10^{-3}t + 4.003 \times 10^{-6}t^2 + 3.95 \times 10^{-8}t^3,$$

$$B = 0.0135 + 0.988 \times 10^{-3}t - 0.129 \times 10^{-6}t^2 + 4.37 \times 10^{-8}t^3.$$

Понимая, что представить сопоставление результатов расчета плотности жидких *н*-алканов по уравнению (1) со всеми справочными данными [9, 10] невозможно вследствие большого объема материала, мы приводим в табл. 1 сравнение рассчитанных значений плотности с только экспериментальными данными [9] и только для трех тем-

пературы (20, 40 и 90°C). Выбор [9] обусловлен тем, что в этой работе результаты исследования плотности жидкостей гомологического ряда *н*-алканов приведены наиболее полно. Анализ сопоставления расчетов плотности со всем массивом данных справочников [9, 10] показывает, что разброс результатов эксперимента относительно кривой, описываемой уравнением (1), при вероятности 0.95 попадает в доверительный интервал ±0.5 кг/м^3 (0.07%).

Для оценки погрешности экспериментальных данных мы проанализировали расхождения в значениях плотности наиболее достоверных экспериментальных исследований [9–11]. Оказалось, что расхождения весьма характерно изменяются с изменением как температуры, так и числа n в гомологическом ряду. Так, при 20, 60 и 90°C среднее отклонение $|\Delta\rho|$ составляет 0.08, ~0.3 и 0.7 кг/м^3 соответственно, т.е. разброс литературных данных возрастает на порядок при переходе от 20 к 90°C. При фиксированной же температуре величина $|\Delta\rho|$, как правило, убывает с ростом n. Эти обстоятельства неизбежно заставляют обратить внимание экспериментаторов на два фактора, существенно влияющих на погрешность прецизионных измерений: 1) тщательность термостатирования и измерения температуры исследуемой жидкости, 2) испарение исследуемой жидкости из измерительной ячейки при проведении эксперимента. В итоге мы приходим к выводу, что доверительный интервал ±0.5 кг/м^3 для уравнения (1) соответствует разбросу экспериментальных данных по плотности.

Термический коэффициент объемного расширения $\alpha = -(\partial\rho/\partial T)_p/\rho$ нетрудно вычислить, используя температурную зависимость плотности (1). Ясно, что он будет асимптотической функцией от n.

Изотермическая сжимаемость может быть найдена из измерений плотности при разных давлениях:

$$\beta_T = (\Delta\rho/\Delta p)_T/\rho.$$

Такой метод нахождения β_T (при ошибке экспериментальных данных $\rho(p)$ в ~1% и перепаде давления $\Delta p \sim 10^7$ Па [12, 13]) позволяет рассчитать изотермическую сжимаемость с погрешностью более 5%. Для сравнения заметим, что при 20°C сжимаемость пентадекана и гексадекана отличаются на ~2%. Отсюда видно, что ошибка в 5% не позволяет провести глубокий анализ зависимости сжимаемости внутри гомологического ряда. В этой ситуации особую ценность приобретают прямые измерения изотермической сжимаемости жидких *н*-алканов [3, 14], выполненные при малых перепадах давления с погрешностью ~1%. Обработка данных [14] показала, что изотермическая сжимаемость жидкостей гомологического ряда *н*-алканов в температурном интервале 20–90°C при $6 \le n \le 16$ воспроизводится уравнением

$$\beta_T = \beta_0 \exp(A'x), \qquad (2)$$

где $\beta_0 = (538.1 + 2.23t) \times 10^{-12}$, Па$^{-1}$; $A' = 5.325 + 0.0431t$. Для иллюстрации возможностей уравнения (2) в табл. 2 представлено сравнение рассчитанных и измеренных [14] значений изотермической сжимаемости для 20, 40 и 90°C. Видно, что различие не превосходит 2% от β_T. Сравнение всех представленных в работе [14] экспериментальных значений β_T *н*-алканов с результатами расчета показывает, что уравнение (2) воспроизводит экспериментальные данные со средней ошибкой ~1%. Отметим, что расхождения экспериментальных данных [3, 14] достигают 3%. На наш взгляд, это связано с особенностями проведения измерений β_T авторами: использовались разные перепады давлений.

Таблица 1. Экспериментальные [9] и рассчитанные по уравнению (1) значения плотности (кг/м^3) *н*-алканов

n	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
	20°C		40°C		90°C	
6	659.2	659.4	641.0	640.9	593.7	–
7	683.7	683.8	666.4	666.4	621.5	620.8
8	702.7	702.6	686.1	686.0	643.2	643.0
9	717.8	717.6	701.8	701.8	660.5	660.6
10	730.1	729.9	714.7	714.5	674.6	674.9
11	740.4	740.2	725.3	725.3	686.4	687.0
12	749.0	748.8	734.3	734.2	696.4	696.8
13	756.4	756.2	742.0	741.8	704.9	705.3
14	762.8	762.7	748.6	748.6	712.3	712.7
16	773.3	773.4	759.6	759.7	724.5	724.9
20			775.1	775.6	742.0	742.4

Таблица 2. Экспериментальные [14] и рассчитанные по уравнению (2) значения изотермической сжимаемости ($\times 10^{11}$, Па$^{-1}$) *н*-алканов

n	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
	20°C		40°C		90°C	
6	163.4	164.5	201.3	199.2	–	–
7	141.0	142.4	171.7	170.4	275.1	273.3
8	126.3	126.8	151.4	148.6	233.5	235.1
9	115.8	114.5	137.2	135.2	205.4	204.0
10	108.2	108.7	126.9	125.6	185.5	185.0
16	85.8	86.3	–	–	131.3	132.3

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД *н*-СПИРТОВ

В [15] указывалось, что гомологический ряд *н*-алканов может служить эталоном при исследовании объемных свойств жидкостей нормальных гомологических рядов с увеличением числа метиленовых групп в молекуле. В связи с этим вид функциональной зависимости объемных свойств *н*-спиртов от числа атомов углерода в молекуле также должен быть асимптотическим, как и в случае *н*-алканов. Однако между этими группами соединений существует различие, заключающееся в неравнозначности межмолекулярных связей в *н*-спиртах. При увеличении числа групп CH_2 в молекуле спирта, наряду с усилением межмолекулярных взаимодействий по механизму, аналогичному для *н*-алканов, имеет место ослабление Н-связей, вызванное экранированием гидроксильной группы углеводородным радикалом. Соответственно изменяются концентрации и времена жизни различного типа ассоциатов в гомологическом ряду [16]. Поэтому зависимости объемных свойств приобретают более сложный вид. Так, плотность, термический коэффициент объемного расширения и изотермическая сжимаемость имеют более слабую зависимость от n по сравнению с *н*-алканами [15]. Это находит свое отражение и в уравнении, полученном при обработке экспериментальных значений плотности *н*-спиртов [17] для температур 10–90°C и $2 < n \le 16$:

$$\rho = \rho_0 \exp(-Ax_1 + Bx_1^2), \qquad (3)$$

где

$$\rho_0, \text{ кг/м}^3 = 886.03 - 0.52151t,$$

$$A = 0.1810 + 6.1701 \times 10^{-4}t + 2.922 \times 10^{-6}t^2,$$

$$B = 0.0773 + 2.282 \times 10^{-5}t + 5.731 \times 10^{-7}t^2,$$

$$x_1 = n^{-0.5}, n > 2.$$

В табл. 3 представлены вычисленные по уравнению (3) и экспериментально полученные [17] значения ρ спиртов для 10, 50 и 90°C. Сопоставление всего массива данных [17] с результатами расчета показывает, что доверительный интервал разброса экспериментальных данных по плотности от рассчитанных по уравнению (3) при вероятности 0.90 составляет 0.1%. Такая точность интерполяции должна быть признана удовлетворительной, так как измерения плотности, выполненные различными авторами [10, 17, 18], отличаются часто на 0.1–0.2%. Фактором, увеличивающим ошибку экспериментального определения плотности *н*-спиртов по сравнению с *н*-алканами, является большая химическая активность спиртов, возрастающая к тому же с ростом температуры. Как видно из табл. 3, уравнению (3) не удовлетворяет плотность метанола и, в меньшей степени, этанола. На аномальное поведение объемных свойств этих жидкостей обращалось внимание и ранее [4, 15], а причины его рассмотрены в [15]. Отклонение значений свойств первых членов гомологического ряда *н*-спиртов от общей для других членов ряда закономерности не является исключением. Так, в гомологическом ряду одноосновных карбоновых кислот жирного ряда наблюдается аномальное поведение скорости звука для муравьиной и уксусной кислот [19].

Таблица 3. Экспериментальные [17] и рассчитанные по уравнению (3) значения плотности (кг/м^3) *н*-алифатических спиртов

n	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
	10°C		50°C		90°C	
1	789.2	800.7	748.5	763.3	–	–
2	702.0	797.9	766.5	763.6	–	–
3	811.2	811.6	778.2	779.0	742.6	742.6
4	817.7	817.0	786.2	786.7	752.4	752.6
5	822.6	822.2	792.2	793.0	759.6	761.2
6	826.5	826.7	796.9	797.9	765.2	766.4
7	829.7	829.4	800.7	800.2	769.7	768.7
8	832.4	832.7	803.8	804.4	773.4	773.5
10	836.6	836.5	808.8	808.9	779.3	779.2
11	838.3		810.8	812.1	781.7	781.2
12	839.8		812.6	813.4	783.8	784.6
14	842.4		815.7	815.1	787.4	786.4
16	844.6		818.2	818.7	790.4	790.3

Таблица 4. Экспериментальные [20] и рассчитанные по уравнению (4) значения изотермической сжимаемости ($\times 10^{11}$, Па$^{-1}$) *н*-алифатических спиртов

n	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
	10°C		50°C		90°C	
2	104.8	103.3	141.8	139.0	–	–
3	92.6	91.9	122.6	123.1	168.3	168.6
4	86.0	85.9	112.5	112.0	151.1	153.1
5	81.7	80.7	106.0	105.5	140.4	141.0

Дифференцируя уравнение (4) по температуре, можно получить выражение для расчета термического коэффициента объемного расширения *н*-спиртов.

Для нахождения параметров экспоненциальной функции, описывающей изотермическую сжимаемость в гомологическом ряду *н*-спиртов, мы использовали данные [20]. В интервале 10–90°C при $n > 2$ уравнение

$$\beta_T = \beta_0 \exp(A'x_1) \qquad (4)$$

Таблица 5. Объемные свойства полиэтилена [21], предельных ($n \longrightarrow \infty$)

Вещество	ρ, кг/м^3	$\alpha \times 10^4$, K^{-1}	$\beta_T \times 10^{11}$, Па$^{-1}$
Полиэтилен	855	6.3	56
н-Алкан	848	6.0	59
н-Спирт	873	5.9	57

воспроизводит результаты эксперимента с погрешностью ~2%; температурные зависимости коэффициентов уравнения (4) имеют следующий вид:

$$\beta_0, \text{ Па}^{-1} = (505.1 + 2.752t) \times 10^{-12},$$

$$A' = 0.9344 + 1.9234 \times 10^{-3}t + 3.533 \times 10^{-5}t^2.$$

В табл. 4 представлено сопоставление экспериментальных [20] и рассчитанных значений изотермической сжимаемости спиртов для 10, 50 и 90°C. Видно сильное отличие рассчитанных и измеренных значений сжимаемости этанола. Расхождения между экспериментальными значениями β_T *н*-спиртов [4, 20] составляет 3%. Это обусловлено теми же причинами, что и в случае *н*-алканов.

С помощью предложенных уравнений проведем сравнительный анализ предельных значений объемных свойств *н*-алканов и *н*-спиртов при $n \longrightarrow \infty$, т.е. асимптотичесих значений ρ_0, α_0 и β_0. В табл. 5 представлены результаты расчета объемных свойств *н*-алкана и *н*-спирта при 25°C и $n \longrightarrow \infty$. Видно, что плотности предельных углеводорода и спирта отличаются на ~3%, термические коэффициенты объемного расширения – на ~2%, а их изотермические сжимаемости – на ~4%. Такое незначительное отличие объемных свойств *н*-алканов и *н*-спиртов при $n \longrightarrow \infty$ подтверждает предположение [15] о том, что асимптотические значения объемных свойств *н*-алканов являются предельными величинами для других нормальных гомологических рядов.

Физический смысл величин ρ_0, α_0 и β_0 ясен: это объемные свойства углеводорода (или спирта) с бесконечно большим числом метиленовых групп. Такой гипотетический *н*-алкан, очевидно, должен быть близок по своим свойствам к аморфному полиэтилену. Объемные характеристики полиэтилена также приведены в табл. 5. Удовлетворительное согласие свойств полиэтилена и *н*-алкана с $n \longrightarrow \infty$ указывает, на наш взгляд, на хорошие экстраполяционные качества уравнений (1)–(4).

В заключение отметим, что коэффициенты уравнений (1)–(4) могут быть уточнены по мере появления новых, более точных экспериментальных данных. Важно другое – асимптотическая зависимость объемных свойств обсуждаемых гомологических рядов от числа атомов углерода в углеводородной цепочке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.* The properties of gases and liquids. N.Y.: McGraw-Hill, 1977.
2. *Татевский В.М., Бендерский В.А., Яровой С.С.* Закономерности и методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1960. С. 62.
3. *Diaz Pena M., Tardajos G.* // J. Chem. Thermod. 1978. V. 10. № 1. P. 19.
4. *Diaz Pena M., Tardajos G.* // Ibid. 1979. V. 11. № 5. P. 441.
5. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. С. 61.
6. *Шахпаронов М.И., Сперкач В.С., Штангеев А.Л. и др.* // Химия и технология воды. 1980. Т. 2. № 6. С. 485.
7. *Волькенштейн М.В.* Молекулярная биофизика. М.: Наука, 1975. С. 117.
8. *Базаров И.П., Гаворкян Э.В., Николаев П.Н.* Термодинамика и статистическая физика. М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 82.
9. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / Под ред. М.Д. Тиличеева. М.: Гостоптехиздат, 1957. Вып. 6. С. 78.
10. *Timmermans J.* Physico-chemical constants of pure organic compounds. N.Y.; Amsterdam; Brussel: Elsevier, 1950. 693 p.
11. Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. Pittsburgh: A.P.I. Research project 44. Carnegie Press, 1953. P. 287.
12. *Cutker W.G., McMikle R.H., Webb W., Shiessler R.W.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 4. P. 727.
13. *Boelhower J.W.M.* // Physica. 1960. Deel 26. № 11. P. 1021.
14. *Карцев В.Н.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 3. С. 764.
15. *Карцев В.Н., Буслаева М.Н., Цепулин В.В., Дудникова К.Т.* // Там же. 1984. Т. 58. № 11. С. 2687.
16. *Шахпаронов М.И.* Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. школа, 1980. С. 18.
17. *Wilchold R.C., Zwolinski B.J.* Physical and thermodynamiques properties of aliphatic alcohols. Suppl. № 1. Ref. data J. Phys. Chem. 1973.
18. *Bridgman P.* The physics of high pressure. L.: Butterworths, 1931.
19. *Луцкий А.Е., Солонько В.Н.* // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 3. С. 783.
20. *Карцев В.Н., Забелин В.А.* // Там же. 1978. Т. 52. № 8. С. 2113.
21. *Van Krevelen D.W.* Properties of polymers correlations with chemical structure. L.; N.Y., 1972.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2162–2166

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135.2

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2000 г. Ю. Я. Фиалков, В. Ю. Горбачев, Т. А. Каменская

Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт"

Поступила в редакцию 19.03.99 г.

Предложена методика расчета "вант-гоффовских" или температурных составляющих термодинамических характеристик процесса ионной ассоциации в индивидуальных растворителях. Расчет основан на наиболее распространенных в литературе уравнениях для константы ионной ассоциации. Рассмотрены преимущества использования "вант-гоффовских" составляющих термодинамических характеристик для анализа ионных равновесий по сравнению с интегральными.

Наиболее распространенный путь нахождения термодинамических характеристик (ТХ) химических равновесий в растворах – дифференцирование по температуре уравнений политерм констант равновесия. Однако находимые таким путем интегральные величины энтальпии ΔH_i° и энтропии ΔS_i° включают в себя изменение ТХ системы как в результате протекания собственного химического процесса, так и в результате температурного изменения свойств растворителя – прежде всего диэлектрической проницаемости (ε) как фактора, особенно существенно влияющего на положение любого типа химического равновесия. Первые из этих составляющих было предложено [1] называть "вант-гоффовскими" или температурными, вторые – диэлектрическими. Методология разделения ТХ на вант-гоффовские и диэлектрические составляющие была детально разработана лишь для смешанных (в основном – бинарных) растворителей [1, 2], у которых можно независимо изменять оба основных фактора, влияющих на константу равновесия – температуру и диэлектрическую проницаемость.

Необходимость расчета вант-гоффовских составляющих определяется тем, что во многих случаях приводимые в литературе интегральные ТХ процессов в растворах плохо согласуются с физической моделью процесса, а нередко и противоречат ей, особенно когда в исследованном интервале температур политермы констант равновесия проходят через экстремум. В этих случаях величины ΔH_i° изменяют знак и приходится прибегать к весьма маловероятным допущениям об изменении природы процесса в точке экстремума политермы константы равновесия. Для интегральных ТХ весьма часто плохо выполняется компенсационный эффект (прямолинейная зависимость энтальпии от энтропии процесса), что является, пусть косвенным, но достаточно определенным свидетельством недостаточной адекватности интегральных ТХ процессов в растворах.

Константа равновесия процесса, протекающего в растворителе, в общем случае является функцией температуры и диэлектрической проницаемости:

$$\ln K = F(T, \varepsilon), \tag{1}$$

откуда

$$\frac{d\ln K}{dT} = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\varepsilon + \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}\right)_T \frac{d\varepsilon}{dT}. \tag{2}$$

Следовательно,

$$\Delta H_i^\circ = RT^2 \frac{d\ln K}{dT} = \\ = RT^2\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\varepsilon + RT^2\left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}\right)_T \frac{d\varepsilon}{dT} = \Delta H_T^\circ + \Delta H_\varepsilon^\circ. \tag{3}$$

Аналогично имеем

$$\Delta S_i^\circ = \frac{d(RT\ln K)}{dT} R\left[F + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\varepsilon\right] + \\ + RT\left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}\right)_T \frac{d\varepsilon}{dT} = \Delta S_T^\circ + \Delta S_\varepsilon^\circ. \tag{4}$$

Из уравнений (3) и (4) следует, что ТХ химических равновесий в растворах (ΔY_i°), находимые дифференцированием уравнений политерм констант равновесия, состоят из двух слагаемых. Первые из них ΔY_T° – вант-гоффовские составляющие характеризуют собственно процесс. Вторые слагаемые $\Delta Y_\varepsilon^\circ$ обусловлены изменением константы равновесия с температурным изменением диэлектрической проницаемости и определяются свойствами растворителя. Очевидно, что термодинамическими характеристиками, адекват-

но отвечающими модели химического равновесия в растворах, являются именно составляющие ΔY_T°. При сопоставлении же особенностей термодинамики процессов в различных растворителях анализ величин ΔY_T° будет единственно правильным подходом.

Деление величин ΔY_i° на вант-гоффовскую и диэлектрическую составляющие в индивидуальных растворителях возможно лишь в тех случаях, когда существует физически достоверная модель химического равновесия, приводящая к количественной зависимости (1). Единственным типом химического равновесия, удовлетворяющим этому требованию, в настоящее время является процесс ионной ассоциации [3, 4], применительно к которому в данной работе будет рассмотрен принцип разделения интегральных ТХ на составляющие.

К наиболее распространенным уравнениям константы ионной ассоциации относятся:

уравнение Фуосса [5]

$$K_a^F = (4/3)\pi N_A \times 1000 a^3 \exp(2q/a), \qquad (5)$$

в котором N_A – число Авогадро; a – параметр, характеризующий расстояние между противоионами при образовании ионной пары, м (в [5] уравнение приведено для a, см), q – расстояние, начиная с которого одиночные противоионы рассматриваются, согласно Бьерруму, как ионные пары [6]

$$q = |z_+ z_-| e^2/8\pi\varepsilon_0 k\varepsilon T,$$

где z_+ и z_- – заряды противоионов, e – заряд электрона, ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума, k – константа Больцмана;

уравнение Эбелинга [7, 8]

$$K_a^E = 8\pi N_A \times 1000 a^3 \sum_{m=2}^{\infty} \frac{(2q/a)^{2m}}{(2m)!(2m-3)}. \qquad (6)$$

Введя обозначения

$$A = (4/3)\pi N_A \times 1000, \quad B = |z_+ z_-| e^2/4\pi\varepsilon_0 k, \qquad (7)$$

получаем выражение для логарифма константы ионной ассоциации по Фуоссу

$$\ln K_a^F = F(T,\varepsilon) = \ln A + 3\ln a + B/a\varepsilon T, \qquad (8)$$

дифференцируя которое с учетом (3) и (4) приходим к выражениям:

$$\Delta H_{a,i}^\circ = RT^2\left[3\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_\varepsilon - \frac{B}{aT^2\varepsilon}\left(T\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_\varepsilon + 1\right)\right] + RT^2\left[3\left(\frac{\partial \ln a}{\partial \varepsilon}\right)_T - \frac{B}{aT\varepsilon^2}\left(\varepsilon\left(\frac{\partial \ln a}{\partial \varepsilon}\right)_T + 1\right)\right]\frac{d\varepsilon}{dT}, \qquad (9)$$

$$\Delta S_{a,i}^\circ = R\left[\ln A + 3\ln a + \frac{B}{a\varepsilon T} + 3T\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_\varepsilon - \frac{B}{aT\varepsilon}\left(T\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_\varepsilon + 1\right)\right] + RT\left[3\left(\frac{\partial \ln a}{\partial \varepsilon}\right)_T - \frac{B}{aT\varepsilon^2}\left(\varepsilon\left(\frac{\partial \ln a}{\partial \varepsilon}\right)_T + 1\right)\right]\frac{d\varepsilon}{dT}. \qquad (10)$$

Из изложенного выше следует, что первые слагаемые в квадратных скобках уравнений (9) и (10) являются соответственно вант-гоффовскими составляющими $\Delta H_{a,T}^\circ$ и $\Delta S_{a,T}^\circ$, а вторые – диэлектрическими составляющими химического равновесия. Применение уравнений (9) и (10) предполагает приближение:

$$(\partial \ln a/\partial T)_\varepsilon = d\ln a/dT, \qquad (11)$$

равносильное условию

$$(\partial \ln a/\partial \varepsilon)_T = 0. \qquad (12)$$

Это приближение отвечает требованиям к расчету вант-гоффовских составляющих [1], согласно которым, такой расчет должен проводиться сведением к изодиэлектрическим условиям.

Из уравнений (9) и (10) с учетом (12) получаем выражения для диэлектрических составляющих на основании уравнения Фуосса:

$$\Delta H_{a,\varepsilon}^{\circ F} = -\frac{BRT}{a\varepsilon}\frac{d\ln\varepsilon}{dT}, \qquad (13)$$

$$\Delta S_{a,\varepsilon}^{\circ F} = -\frac{BR}{a\varepsilon}\frac{d\ln\varepsilon}{dT}, \qquad (14)$$

а вант-гоффовские составляющие определяем как разность между интегральными величинами и диэлектрическими составляющими:

$$\Delta Y_T^\circ = \Delta Y_i^\circ - \Delta Y_\varepsilon^\circ. \qquad (15)$$

В этой связи следует отметить взаимосвязь диэлектрических составляющих

$$\Delta S_\varepsilon^\circ = \Delta H_\varepsilon^\circ/T, \qquad (16)$$

которая следует из уравнений (3) и (4), и может быть использована для расчета диэлектрической составляющей энтропии процесса по известному значению $\Delta H_\varepsilon^\circ$ и наоборот.

Проведя аналогичные преобразования с уравнением (6), находим

$$\Delta H_{a,\varepsilon}^{\circ E} = -\sum_{m=2}^{\infty} \frac{2mBRT}{(2m)!(2m-3)a\varepsilon} \times \left(\frac{B}{a\varepsilon T}\right)^{2m-1} \frac{d\ln\varepsilon}{dT} \Big/ \sum_{m=2}^{\infty} \frac{(B/a\varepsilon T)^{2m}}{(2m)!(2m-3)}. \qquad (17)$$

Таблица 1. Константа равновесия K_a (дм^3/моль), параметр a (м), энтропия ΔS_a° (кДж/(моль K)) и энтальпия ΔH_a° (кДж/моль) процесса ионной ассоциации иодидов щелочных металлов в этаноле при различных температурах

T, K	K_a	$\Delta S_{a,i}^\circ$	$\Delta H_{a,i}^\circ$	$a^F \times 10^{10}$	$-\Delta S_{a,T}^{\circ F}$	$-\Delta H_{a,T}^{\circ F}$	$a^E \times 10^{10}$	$-\Delta S_{a,T}^{\circ E}$	$-\Delta H_{a,T}^{\circ E}$
				NaI					
228.15	20.2	38.0	2.96	3.98	20.5	10.4	5.11	14.7	9.06
238.15	22	42.6	4.02	4.03	19.5	10.8	5.16	12.9	9.19
248.15	24.2	47.2	5.14	4.07	18.6	11.2	5.18	11.1	9.31
258.15	26.7	51.7	6.30	4.11	17.4	11.6	5.21	8.97	9.37
268.15	30.3	56.3	7.50	4.12	16.8	12.1	5.16	6.81	9.42
278.15	34.2	60.9	8.75	4.15	15.5	12.5	5.14	4.22	9.36
288.15	39.5	65.5	10.1	4.15	14.3	12.9	5.07	1.44	9.23
298.15	46.2	70.0	11.4	4.15	12.7	13.3	4.98	–1.72	8.89
				KI					
228.15	29.2	46.7	4.24	3.38	22.1	11.5	3.99	9.39	8.55
238.15	32.5	51.1	5.28	3.41	22.3	12.2	3.98	8.33	8.88
248.15	36.9	55.5	6.35	3.42	22.7	13.1	3.94	7.35	9.25
258.15	41.9	60.0	7.47	3.44	22.8	13.9	3.92	6.13	9.59
268.15	47.9	64.4	8.64	3.46	22.7	14.7	3.89	4.72	9.89
278.15	55.3	68.8	9.85	3.48	22.2	15.5	3.86	3.10	10.2
288.15	64.8	73.3	11.1	3.50	21.4	16.2	3.82	1.27	10.4
298.15	77.2	77.7	12.4	3.51	20.3	16.8	3.77	–0.79	10.5
				CsI					
228.15	68.4	48.7	3.10	2.64	39.2	17.0	2.67	21.0	12.8
238.15	74.5	52.4	3.95	2.69	40.5	18.2	2.71	21.3	13.6
248.15	81.5	56.0	4.83	2.74	41.5	19.4	2.75	21.5	14.4
258.15	89.7	59.7	5.76	2.80	42.2	20.5	2.80	21.3	15.2
268.15	99.7	63.3	6.72	2.85	42.5	21.7	2.84	21.0	15.9
278.15	111.9	67.0	7.71	2.90	42.3	22.7	2.88	20.3	16.6
288.15	126.7	70.6	8.74	2.95	41.5	23.6	2.92	19.2	17.1
298.15	144.9	74.3	9.81	3.01	40.0	24.2	2.96	17.6	17.6

Для нахождения $\Delta S_{a,\varepsilon}^{\circ E}$ используем соотношение (16). Входящие в уравнения (13), (14) и (17) значения параметра a рассчитываются при помощи соответствующих уравнений (5), (6) по экспериментальным значениям констант ионной ассоциации численными методами.

Предлагаемый подход иллюстрируется расчетами ТХ ряда солей в этаноле. Величины K_a взяты из работы Бартеля [9]; данные по температурной зависимости свойств растворителя – из работы [10] ($\varepsilon = -24.33 + 1.548 \times 10^4 T^{-1} - 2.88 \times 10^5 T^{-2}$). В табл. 1 и 2 представлены константы ионной ассоциации, интегральные ТХ и температурные составляющие ТХ, расчет которых базируется на использовании уравнений (5), (6) (соответствующие индексы "F", "E"). Интегральные ТХ были рассчитаны по традиционной методике [9]. Вант-гоффовские составляющие рассчитывались по уравнению (15) с использованием уравнений (13), (14) и (17) для диэлектрических составляющих.

Величины K_a иодидов щелочных металлов монотонно увеличиваются с ростом температуры ($\Delta H_{a,i}^\circ > 0$). Однако в действительности, как следует из анализа величин $\Delta H_{a,T}^\circ$, рассчитанных с использованием каждого из уравнений (5) и (6), процесс ионной ассоциации экзотермичен ($\Delta H_{a,T}^\circ < 0$). Аналогично $\Delta S_{a,T}^\circ < 0$, в то время как во всех рассмотренных случаях $\Delta S_{a,i}^\circ > 0$.

Константы ионной ассоциации солей, образованных катионом Pr_4N^+, с повышением температуры проходят через минимум. Вытекающая отсюда знакопеременность $\Delta H_{a,i}^\circ$ не подтверждает-

Таблица 2. Константа равновесия K_a (дм^3/моль), параметр a (м), энтропия ΔS_a° (кДж/(моль K)) и энтальпия ΔH_a° (кДж/моль) процесса ионной ассоциации иодидов щелочных металлов в этаноле при различных температурах

T, K	K_a	$\Delta S_{a,i}^\circ$	$\Delta H_{a,i}^\circ$	$a^F \times 10^{10}$	$-\Delta S_{a,T}^\circ$	$-\Delta H_{a,T}^{\circ F}$	$a^E \times 10^{10}$	$-\Delta S_{a,T}^{\circ E}$	$-\Delta H_{a,T}^{\circ E}$
				Pr_4NBr					
228.15	123	34.4	−1.28	2.34	65.1	24.0	2.23	48.1	20.1
238.15	120.3	36.9	−0.70	2.43	66.0	25.2	2.33	47.8	20.9
248.15	119.9	39.4	−0.10	2.53	66.6	26.4	2.44	47.3	21.6
258.15	120.2	41.9	0.53	2.62	66.6	27.5	2.55	46.3	22.2
268.15	121.9	44.3	1.18	2.73	66.2	28.4	2.66	45.0	22.8
278.15	123.9	46.8	1.86	2.84	64.9	29.2	2.79	43.1	23.2
288.15	129	49.3	2.57	2.94	63.2	29.9	2.90	41.0	23.5
298.15	134.6	51.8	3.30	3.05	60.6	30.2	3.03	38.1	23.5
				Pr_4NI					
228.15	189.8	33.3	−2.36	2.16	74.3	26.9	2.01	59.4	23.5
238.15	181.8	35.7	−1.79	2.25	75.3	28.2	2.11	59.0	24.4
248.15	176.8	38.2	−1.20	2.35	75.9	29.5	2.21	58.3	25.1
258.15	173.6	40.6	−0.58	2.44	75.9	30.7	2.31	57.1	25.8
268.15	172.3	43.0	0.06	2.55	75.3	31.7	2.42	55.5	26.4
278.15	173.1	45.5	0.73	2.65	74.1	32.5	2.53	53.4	26.8
288.15	175.8	47.9	1.42	2.76	72.0	33.2	2.65	50.8	27.0
298.15	181.3	50.4	2.13	2.87	69.3	33.5	2.77	47.6	27.1
				Pr_4NClO_4					
228.15	376	30.9	−4.20	1.94	88.7	31.5	1.77	77.7	29.0
238.15	349	33.7	−3.57	2.03	89.6	32.9	1.85	77.2	30.0
248.15	327	36.4	−2.91	2.12	89.9	34.2	1.94	76.0	30.8
258.15	311	39.1	−2.23	2.21	89.5	35.4	2.04	74.3	31.5
268.15	297	41.8	−1.51	2.31	88.3	36.4	2.14	71.8	32.0
278.15	294	44.5	−0.77	2.41	86.9	37.3	2.24	69.4	32.4
288.15	292	47.2	−0.01	2.51	84.4	37.9	2.34	66.0	32.6
298.15	295	49.9	0.79	2.62	81.0	38.3	2.45	62.0	32.6

ся анализом величин $\Delta H_{a,T}^\circ$, согласно которому, процесс ионной ассоциации экзотермичен.

Характер изменения $\Delta H_{a,T}^\circ$ при 298.15 K в ряду солей с изменяющимся катионом (табл. 1) и анионом (табл. 2) хорошо согласуется с изменением предельных эквивалентных электропроводностей ионов λ_0^+ и λ_0^- в этих рядах. Для катионов Na^+, K^+ и Cs^+ величины λ_0^+ в этаноле составляют 20.23, 23.34 и 26.43 ($\lambda_0 \times 10^4$, Ом$^{-1}$ м^2 моль$^{-1}$) [9]. Эффективные радиусы катионов, которые в первом приближении обратно пропорциональны λ_0^+, в этом ряду уменьшаются, что отражается на увеличении экзотермичности образования ионных пар (значение $\Delta H_{a,T}^\circ$ в ряду катионов уменьшается). Для величин $\Delta H_{a,i}^\circ$ такой закономерности не наблюдается. Для анионов Br^-, I^- и ClO_4^- значения $\lambda_0 \times 10^4$ (Ом$^{-1}$ м^2 моль$^{-1}$) равны 23.88, 26.99 и 31.53 соответственно [9]. Это свидетельствует об уменьшении эффективного радиуса анионов, что отражается на росте экзотермичности ионной ассоциации.

Для солей тетрапропиламмония (табл. 2) величины энтальпий монотонно уменьшаются с уменьшением эффективного радиуса аниона. Это наблюдается не только для $\Delta H_{a,T}^\circ$, но и для $\Delta H_{a,i}^\circ$, что можно объяснить меньшей сольватацией противоионов указанных солей. Для всех солей наблюдается монотонное изменение $\Delta S_{a,T}^\circ$ с изменением кристаллографического и эффектив-

Таблица 3. Параметры уравнения (18) и коэффициент корреляции (r) при 298.15 K для различных солей

Корреляция	Θ, K	$-C$, кДж/моль	r
NaI, KI, CsI			
I	397	8.45	0.999
II	417	10.3	0.992
III	113	–2.86	0.333
Pr_4NBr, Pr_4NI, Pr_4NClO_4			
I	394	6.33	1.000
II	380	9.03	1.000
III	1197	5.86	0.950
NaI, KI, CsI, Pr_4NI			
I	354	9.37	0.998
II	356	10.45	0.996
III	336	16.0	0.960

Обозначения: I – $\Delta H^{\circ F}_{a,T} - \Delta S^{\circ F}_{a,T}$, II – $\Delta H^{\circ E}_{a,T} - \Delta S^{\circ E}_{a,T}$, III – $\Delta H^{\circ}_{a,i} - \Delta S^{\circ}_{a,i}$.

Таблица 4. Константа ионной ассоциации NaI в этаноле, рассчитаная с использованием уравнений ССП [11], и термодинамические характеристики этого процесса

T, K	K^{E}_{a}	$a^{E} \times 10^{10}$	$\Delta S^{\circ}_{a,i}$	$\Delta H^{\circ}_{a,i}$	$-\Delta S^{\circ F}_{a,T}$	$-\Delta S^{\circ E}_{a,T}$
228.15	16.5	5.96	39.6	3.71	11.0	7.84
238.15	18.4	5.90	44.5	4.85	9.14	7.93
248.15	20.6	5.85	49.4	6.03	7.17	8.00
258.15	23.2	5.78	54.3	7.27	5.07	8.05
268.15	26.5	5.68	59.2	8.55	2.84	8.07
278.15	30.6	5.56	64.0	9.89	0.44	8.05
288.15	35.9	5.41	68.9	11.3	–2.13	7.98
298.15	42.9	5.23	3.79	12.7	–4.87	7.85

ного радиусов. Для величин $\Delta S^{\circ}_{a,i}$ такая закономерность наблюдается не во всех случаях.

В табл. 3 сопоставляются параметры компенсационной зависимости

$$\Delta H^{\circ}_{a} = \text{const} + \Theta \Delta S^{\circ}_{a}, \qquad (18)$$

где Θ – характеристическая температура, которая является критерием барьерной затрудненности протекания процесса. Выполнение корреляции (18) косвенно свидетельствует о достоверности величин $\Delta H^{\circ}_{a,T}$ и $\Delta S^{\circ}_{a,T}$. В табл. 3 приведены параметры уравнения (18) и коэффициенты корреляции для 298.15 K. Как видно из коэффициентов корреляции, уравнение (18) хорошо выполняется для вант-гоффовских составляющих, которые рассчитаны с использованием уравнения Фуосса (5) и уравнения Эбелинга (6). В случае же интегральных ТХ корреляция (18) не выполняется.

Константы ионной ассоциации могут быть рассчитаны по данным электропроводности с использованием разных уравнений, что может отражаться на величинах констант. С целью выявления влияния методики расчета констант ассоциации на термодинамические характеристики были проведены расчеты констант ионной ассоциации рассмотренных солей в этаноле при помощи уравнений, вытекающих из теории среднесферического приближения (ССП) [11]. Для этого использовались данные по электропроводности растворов солей из работы [9]. В табл. 4 приведены константы ионной ассоциации и термодинамические характеристики, рассчитанные с использованием этих констант. Видно, что, несмотря на некоторое различие в константах ионной ассоциации, ТХ мало отличаются от приведенных в табл. 1. Различие между данными, полученными с использованием уравнений Фуосса и Эбелинга, незначительны. Однако, поскольку при расчете констант ионной ассоциации по ССП одновременно рассчитывается параметр a^{E}, второе уравнение предпочтительно.

Таким образом, предлагаемый метод вычленения из интегральных ТХ процесса ионной ассоциации вант-гоффовских составляющих, не зависящих от влияния на химическое равновесие температурного изменения диэлектрической проницаемости, позволяет получить данные, существенно более адекватные физической модели процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фиалков Ю.Я.* Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.
2. *Фиалков Ю.Я., Чумак В.Л.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 4. С. 885.
3. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. С. 51–53.
4. *Barthel J., Krienke H., Kunz W.* Physical Chemistry of Electrolyte Solutions – Modern Aspects. N.Y.: Steinkopff, Darmstadt and Springer, 1998.
5. *Fuoss R.M., Accascina F.* Electrolytic Conductance. N.Y.; L.: Intersci. Publishers, 1959. P. 210.
6. *Bjerrum N.* // Kgl. Danske Videnskab Selskab. 1926. B. 7. № 9.
7. *Ebeling W.* // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1968. B. 238. № 5/6. S. 400.
8. *Falkenhagen H., Ebeling W.* // Ionic Interactions. N.Y.; L.: Acad. Press, 1971. V. 1. Ch. 3. P. 119.
9. *Barthel J., Nueder R., Feuerlein F. et al.* // J. Solut. Chem. 1983. V. 12. № 7. P. 449.
10. *Barthel J., Wachter R., Gores H.-J.* // Mod. Asp. Electrochem. N.Y.; L.: Plenum Press, 1979. V. 13. Ch. 1. P. 1.
11. *Ebeling W., Grigo M.* // J. Solut. Chem. 1982. V. 11. № 3. P. 151.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2167–2172

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.64:539.199:532.77

ДИФФУЗИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ И МОЛЕКУЛ ВОДЫ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

© 2000 г. В. А. Севрюгин, И. Ю. Асланян, В. Д. Скирда

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 07.05.99 г.

Обсуждены концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды $D_{aq}(c)$ и макромолекул полиэтиленоксида $D_p(c)$ в водном растворе. Показано, что в области разбавленных растворов зависимости $D_{aq}(c)$ обусловлены взаимодействием молекул воды с атомами кислорода полиэтиленоксида, а зависимости $D_p(c)$ – взаимодействием макромолекул полимера друг с другом и в шкале "объемных" концентраций могут быть представлены в виде экспоненциальных зависимостей.

Исследованию трансляционной подвижности компонентов полимерных растворов посвящено большое число работ. В [1, 2] были рассмотрены концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии макромолекул, а в [2, 3] – молекул растворителей в различных полимерных растворах. Однако работ, посвященных исследованию трансляционной подвижности в водных растворах полимеров, немного [4, 5]. На наш взгляд, это обусловлено тем, что при интерпретации результатов диффузионного эксперимента в водных растворах необходимо в полной мере учитывать довольно сложные, комплексные явления гидратации и связанные с ними взаимодействия: растворитель–полимер, полимер–растворитель–полимер, которые в немалой степени контролируются водородными связями [6].

В этой работе в предположении о гидратации полиэтиленоксида и взаимодействии макромолекулярных клубков друг с другом проводится обсуждение концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии молекул воды и макромолекул в разбавленных водных растворах полиэтиленоксида различных молекулярных масс.

Обычно [2, 3, 7] при интерпретации концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии молекул растворителя $D_S(\varphi)$ в полимерных растворах используют представление этих зависимостей в виде

$$D_S(\varphi) = D_{S0}\exp(-K\varphi), \qquad (1)$$

где D_{S0} – коэффициент самодиффузии молекул чистого растворителя; $\varphi = V_p/V$ – отношение объема V_p полимера к общему объему V раствора; K – некоторый параметр. В [2] для ряда растворителей в различных полимерных растворах было показано, что величина параметра K определяется отношением характеристических времен корреляции трансляционной подвижности молекул растворителя в структуре чистого растворителя (τ_S) и в состоянии взаимодействия с полимерной цепью (τ_1), а также размерами молекул. В [8] для концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии молекул воды в разбавленных растворах сахаридов было предложено выражение

$$D_S(c) = D_{S0}\exp(K'c), \qquad (2)$$

где c – отношение количества молекул растворенного компонента и растворителя в растворе; K' – параметр, характеризующий взаимодействие молекул воды с гидратационными центрами молекул растворенной компоненты.

При обсуждении концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии макромолекул D_p в полимерных растворах их рассматривают как зависимости $D_p(\varphi)$ от объемной доли полимера [9]. Следует отметить, что приемлемого аналитического выражения для зависимости $D_p(\varphi)$ пока не найдено, но существуют различные подходы к их описанию [1, 10, 11]. В целом эти подходы сводят зависимость $D_p(\varphi)$ к зависимости вида

$$D_p(\varphi) \propto f(\varphi/\varphi^*) \propto (\varphi/\varphi^*)^{-b}, \qquad (3)$$

где показатель b сложным образом зависит от концентрации φ, а величина концентрации φ^*, называемая "критической", трактуется в [9] как концентрация полимера в растворе, соответствующая началу перекрывания макромолекулярных клубков.

Для предельно разбавленных полимерных растворов ($\varphi \longrightarrow 0$) в зависимости $D_p(\varphi) \propto (\varphi/\varphi^*)^{-b}$ обычно [11] полагается что $b = 0$, а величина коэффициента самодиффузии D_{p0} определяется соотношением Стокса–Эйнштейна

$$D_{p0} = kT/6\pi\eta_0 R_H, \qquad (4)$$

в котором η_0 – вязкость растворителя, а R_H – гидродинамический радиус макромолекулярного клубка.

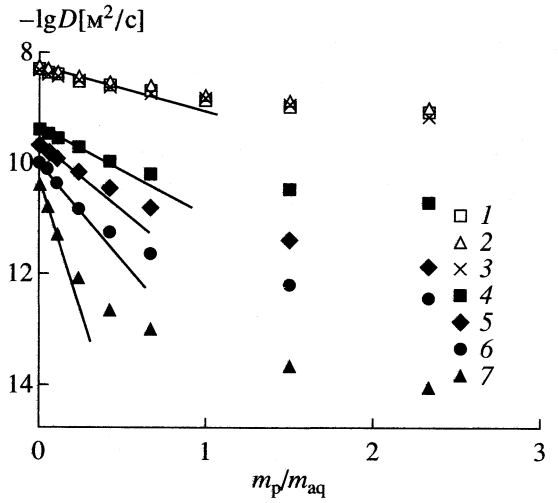


Рис. 1. Зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды D_{aq} (*1–3*) и макромолекул полиэтиленоксида D_p с молекулярными массами 2000 (*4*), 6000 (*5*), 20000 (*6*) и 40000 г/моль (*7*) в водных растворах от содержания полимера в растворе при 333 K. Содержание полиэтиленоксида в растворах представлено как отношение массы полиэтиленоксида m_p к массе воды m_{aq}.

Для разбавленных полимерных растворов известна [12] аппроксимация концентрационных зависимостей $D_p(\varphi)$ линейной зависимостью вида

$$D_p(\varphi) = D_p(\varphi \longrightarrow 0)[1 - k_D^{\varphi}\varphi]. \qquad (5)$$

В [5] по результатам диффузионного эксперимента в водных растворах полиэтиленоксида различных молекулярных масс методом светорассеяния, независимо от молекулярной массы полиэтиленоксида, было найдено значение $k_D^{\varphi} \approx 2$.

На наш взгляд, недостатком существующих моделей и теоретических представлений, интерпретирующих экспериментально полученные концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии компонентов полимерных растворов, является отсутствие в них действительного учета межмолекулярных взаимодействий, которые и определяют эти зависимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами исследовалась трансляционная подвижность молекул воды и полиэтиленоксида производства "Fluka Bush" и "Loba Chemie" с молекулярными массами 2000, 6000, 20000, 40000 г/моль и показателем полидисперсности $M_w/M_n = 1.1$. Концентрация раствора определялась по массам полиэтиленоксида и воды в растворе. Диффузионный эксперимент проводился методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [2, 13] на частоте резонанса ядер водорода $^1H_1$ (60 МГц), в динамическом диапазоне величин градиента магнитного поля до 33 Т/м. Все измерения проведены при 333 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Как уже отмечалось, концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул компонентов полимерных растворов обычно обсуждаются в шкале объемных концентраций (объемной доли) полимера $\varphi = V_p/V$. При этом для определения объема полимера V_p и общего объема раствора V как правило [3] используются величины плотности растворителя и плотности полимера в блочном состоянии. В случае растворов полиэтиленоксида такой расчет концентрации φ осложняется тем, что плотность полиэтиленоксида не определяется однозначно и обычно указывается в пределах 1.2–1.3 кг/м^3 [14]. Поэтому в качестве первичного экспериментального результата на рис. 1 концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды и макромолекул полиэтиленоксида в их растворах представлены в шкале концентраций $c = m_p/m_{aq}$ (m_p – масса полиэтиленоксида, m_{aq} – масса воды в растворе). Характерным для полученных концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии, как молекул воды, так и полиэтиленоксида, является возможность в области умеренных концентраций ($c < 0.4$) аппроксимировать их экспоненциальными зависимостями, которые показаны на рис. 1 сплошными линиями. Если экспоненциальность зависимостей $D_{aq}(c)$ при малых концентрациях растворов в определенной степени согласуется с наблюдаемыми ранее зависимостями вида (2), то возможность (в этой области концентраций) экспоненциальной аппроксимации зависимостей $D_p(c)$ требует особого рассмотрения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды в разбавленных растворах полиэтиленоксида

В отличие от выражения (1), которое является по сути эмпирическим и пока не имеет теоретического и модельного обоснования, выражение (2), хотя и с рядом допущений, вытекает из модельных представлений [8] о трансляционной подвижности молекул растворителя в растворе. Действительно, трансляционную подвижность молекул в структуре чистой воды обычно [15] характеризуют временем корреляции τ_0 и корреляционной длиной l_0 трансляционного скачка. В свою очередь, корреляционное время τ_0 в основном определяется временем "жизни" водородных связей молекул воды в практически сплошной флуктуационной сетке водородных связей, а корреляци-

онная длина l_0 принимается равной диаметру молекулы воды. При этом коэффициент самодиффузии в чистой воде может быть определен как $D_0 = l_0^2/6\tau_0$. В водном растворе молекулы растворенного компонента вследствие взаимодействия с молекулами воды изменяют характеристики их водородных связей в своем ближайшем окружении. Молекулы воды, участвующие в таком взаимодействии, образуют так называемую гидратную оболочку центра взаимодействия (центра гидратации). Трансляционная подвижность молекул воды гидратных оболочек может отличаться от трансляционной подвижности молекул в структуре чистой воды. В основном это отличие определяется различием корреляционного времени τ_g молекул воды в гидратной оболочке от величины τ_0 в структуре чистой воды. Полагая, что в течение времени наблюдения t любая молекула воды в растворе неоднократно побывает в гидратных оболочках гидратационных центров молекул растворенного компонента, можно ввести в рассмотрение зависящую от концентрации раствора величину $\tau(c)$ – корреляционное время трансляционной подвижности молекул воды в растворе с концентрацией c. Исходя из таких представлений трансляционную подвижность молекул воды в растворе с концентраций c можно характеризовать коэффициентом самодиффузии

$$D_{aq}(c) = l_0^2/6\tau(c). \quad (6)$$

Если при некоторой концентрации раствора c вероятность молекуле воды оказаться в гидратной оболочке гидратационного центра – $P(c)$, то зависимость от концентрации величины $1/\tau(c)$ можно определить выражением [8]

$$\frac{1}{\tau(c)} = \frac{1}{\tau_0}\left[1 + \left(\frac{\tau_0}{\tau_g} - 1\right)P(c)\right]. \quad (7)$$

Отсюда для концентрационной зависимости $D_{aq}(c)$, в соответствии с (6), получим

$$D_{aq}(c) = D_0[1 + (\tau_0/\tau_g - 1)P(c)]. \quad (8)$$

Вероятность $P(c)$ можно определить выражением

$$P(c) = ZN_g/N_{aq}, \quad (9)$$

где Z – количество молекул воды гидратной оболочке гидратационного центра, а N_{aq}/N_g – число молекул воды раствора, приходящихся на один гидратационный центр. Если n – число гидратационных центров молекулы растворенного компонента, то

$$N_g/N_{aq} = nN_p/N_{aq},$$

где N_p – число молекул растворенного компонента в растворе. Величина N_p/N_{aq} имеет очевидный смысл концентрации раствора. Отсюда зависимость $D_{aq}(c)$ в соответствии с (8) можно записать в виде

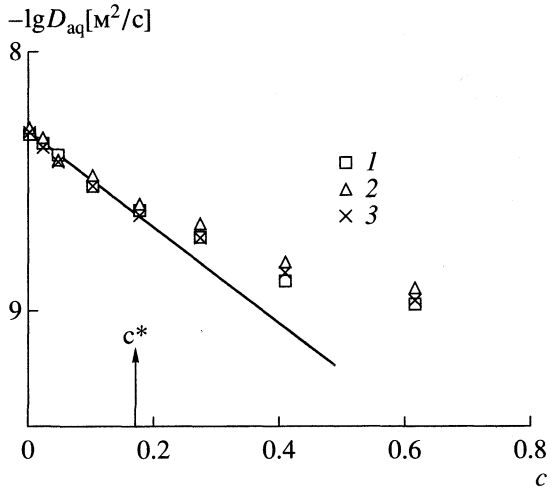


Рис. 2. Зависимости $D_{aq}(c)$ молекул воды в растворах полиэтиленоксида с молекулярной массой 2000 (*1*), 20000 (*2*), 40000 г/моль (*3*) от концентрации $c = N_{mon}/N_{aq}$ полимера при 333 K, N_{mon} – число мономерных звеньев полиэтиленоксида, а N_{aq} – число молекул воды в растворе.

$$D_{aq}(N_p/N_{aq}) = D_0[1 + (\tau_0/\tau_g - 1)ZnN_p/N_{aq}]. \quad (10)$$

Выражение (10) получено при условии малых концентраций и может рассматриваться как линейное разложение экспоненциальной зависимости

$$D_{aq}(N_p/N_{aq}) = D_0\exp[(\tau_0/\tau_g - 1)ZnN_p/N_{aq}], \quad (11)$$

согласующееся с выражением (2) если полагать $K' = (\tau_0/\tau_g - 1)Zn$, а $c = N_p/N_{aq}$. В качестве концентрации раствора вместо N_p/N_{aq} удобно воспользоваться величиной, определяющей содержание мономеров растворенного полимера в растворе (N_{mon}/N_{aq}). Очевидно,

$$\frac{N_{mon}}{N_{aq}} = \frac{MN_p}{\mu N_{aq}},$$

где μ – молекулярная масса мономерного звена, а M – молекулярная масса растворенного полимера.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды в растворах полиэтиленоксида в шкале концентрации $c = N_{mon}/N_{aq}$. Как видим, концентрационные зависимости $D_{aq}(N_{mon}/N_{aq})$ для растворов всех использованных молекулярных масс полиэтиленоксида при $N_{mon}/N_{aq} < 0.16$ хорошо аппроксимируются экспоненциальной зависимостью

$$D_{aq}(N_{mon}/N_{aq}) = D_0\exp(-4.2N_{mon}/N_{aq}), \quad (12)$$

которая на рис. 2 показана сплошной линией. Отсюда, согласно (11), следует что $(\tau_0/\tau_g - 1)Zn = -4.2$, причем величина n в шкале концентраций

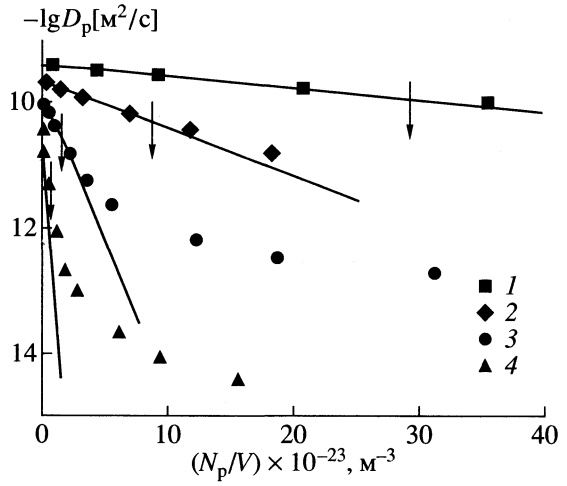


Рис. 3. Зависимости коэффициентов самодиффузии макромолекул полиэтиленоксида, с молекулярной массой 2000 (*1*), 6000 (*2*), 20000 (*3*) и 40000 г/моль (*4*), от его концентрации N_p/V в водных растворах при 333 K. Вертикальными стрелками отмечены оценочные значения граничной концентрации $(N_p/V)^*_{ef}$.

$c = N_{mon}/N_{aq}$ имеет смысл числа гидратационных центров мономерного звена. Поскольку в мономере полиэтиленоксида $[CH_2–CH_2–O]_x$ в качестве гидратационного центра может выступать один атом кислорода, то $n = 1$. Используя оценки [16, 17] числа z_1 молекул воды в первой гидратационной оболочке атома кислорода полиэтиленоксида, можно считать наиболее достоверной величину $z_1 = 2$. Тогда, как и в [8], используя понятия первой и второй гидратной оболочки с числами гидратации z_1 и z_2, и полагая $Z = z_1 + z_2$, а $z_2 = 2z_1$, получим для атома кислорода $Z = 6$. Отсюда для величины $\tau_0/\tau_g = 1 - 4.2/Zn$ в водных растворах полиэтиленоксида получаем значение, равное 0.3. Такое же значение τ_0/τ_g было получено и в водных растворах полисахаридов [8].

Рассматривая разбавленные растворы как растворы, в которых при наличии гидратных (сольватных) оболочек молекул растворенного компонента существует и растворитель со структурой чистого растворителя, граничную концентрацию c^* [8] области разбавленных растворов полиэтиленоксида можно определить как $c^* = (N_{mon}/N_{aq})^* = 1/Z$. Для водных растворов полиэтиленоксида при $Z = 6$ величина $c^* = 0.167$. На рис. 2 концентрация c^* отмечена вертикальной стрелкой.

Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии макромолекул полиэтиленоксида в разбавленных водных растворах

К разбавленным полимерным растворам относят [9, 18] растворы, в которых расстояния между центрами масс макромолекулярных клубков много больше характерных размеров макромолекул. В рамках этих представлений макромолекулярные клубки растворенного полимера в разбавленном растворе можно рассматривать как некоторый "идеальный газ" макромолекул [9, 18]. При этом в отличие от известного рассмотрения гидродинамического взаимодействия между макромолекулами [19], можно полагать, что макромолекулы в разбавленном растворе взаимодействуют друг с другом только при их непосредственном контакте. Исходя из этих предположений можно попытаться найти вид концентрационной зависимости $D_p(c)$.

Будем полагать, что трансляционная подвижность "уединенной" макромолекулы в растворе характеризуется некоторым параметром χ_0, а при взаимодействии макромолекул друг с другом параметром χ_1. При этом для разбавленных растворов время взаимодействия мало по сравнению со временем пребывания макромолекул в "уединенном" состоянии. Тогда, используя рассуждения, аналогичные проведенным относительно концентрационных зависимостей молекул растворителя, для концентрационной зависимости $D_p(c)$ в разбавленных полимерных растворах можно записать

$$D_p(c) = D_{p0}\exp[-K'(\chi_0, \chi_1)P(c)], \qquad (13)$$

где D_{p0} – коэффициент самодиффузии "уединенной" макромолекулы; $K'(\chi_0, \chi_1)$ – параметр взаимодействия макромолекул в разбавленном растворе, $P(c)$ – зависящая от концентрации вероятность осуществления такого взаимодействия. Вероятность $P(c)$, очевидно, будет в основном определяться числом макромолекул N_p в объеме V раствора и объемом ϑ макромолекул, т.е. $P(c) = P(\vartheta; N_p/V)$. Следует отметить, что подобные рассуждения приведены в [20] при обсуждении вязкости разбавленных полимерных растворов и коллоидных суспензий. Если для вероятности $P(\vartheta; N_p/V)$ полагать, как и в [20], что она пропорциональна величинам N_p/V и ϑ, т.е. $P(\vartheta; N_p/V) = \beta\vartheta N_p/V$, где β – некоторый безразмерный коэффициент, то выражение (13) можно записать в виде

$$D_p(N_p/V) = D_{p0}\exp(-K'(\chi_0, \chi_1)\beta\vartheta N_p/V). \qquad (14)$$

Очевидно, величина N_p/V однозначно определяет концентрацию полимера в растворе, при этом значения N_p и V могут быть определены непосредственно, независимо от каких-либо предположений.

На рис. 3 представлены зависимости от величины N_p/V коэффициентов самодиффузии макромолекул полиэтиленоксида в водных растворах. Видно, что зависимости $D_p(N_p/V)$ в области малых концентраций (малых значений N_p/V), хорошо аппроксимируются экспонентами

$$D_p(N_p/V) = D_{p0}\exp(-KN_p/V), \qquad (15)$$

причем величины K и коэффициента самодиффузии D_{p0} различны для различных молекулярных масс полиэтиленоксида. На рис. 4 представлены зависимости от молекулярной массы M полиэтиленоксида величин D_{p0} и параметра K, полученные аппроксимацией концентрационных зависимостей $D_p(N_p/V)$ с помощью (15). Как видим, зависимость $D_{p0}(M)$ (кривая *1*) хорошо описывается зависимостью вида $D_{p0}(M) \propto M^{-0.6}$, изображенной сплошной линией.

Заметим, что аналогичный результат ($D_{p0} \propto \propto M^{-0.583}$) для водных растворов полиэтиленоксида был получен методами светорассеяния [5]. Представленная на рис. 4 зависимость величины K от молекулярной массы полиэтиленоксида (кривая *2*) хорошо аппроксимируются зависимостью $K(M) \propto M^{1.7}$ (сплошная линия). Такая зависимость параметра K от молекулярной массы полимера легко объяснима, поскольку из (15) следует, что параметр K имеет размерность объема, а более того, в соответствии с (14), он должен быть пропорционален объему ϑ макромолекулярного клубка. Действительно, объем макромолекулярного клубка в разбавленном растворе определяется его радиусом инерции R_J, который пропорционален $M^{0.5}$, и параметром набухания α полимерного клубка, т.е. $\vartheta \propto R_J^3 \alpha^3$ [21].

Зависимость α от молекулярной массы полимера определяется соотношением $\alpha^3 \propto M^{\varepsilon}$ [22], где показатель степени ε для "хороших" растворителей может иметь значения 0.2–0.3. Отсюда, если полагать, что величина показателя ε для макромолекулярного клубка полиэтиленоксида в водном растворе равна 0.2, то для зависимости объема ϑ макромолекулы полиэтиленоксида от молекулярной массы получаем $\vartheta \propto M^{1.5}M^{0.2}$, что находится в соответствии с молекулярно-массовой зависимостью $K(M)$. Численную оценку ϑ можно сделать, исходя из того, что в рамках принятых нами предположений разбавленным растворам полимеров должна соответствовать концентрационная область, определяющаяся условием $\vartheta N_p/V \le 1$. Тогда, аналогично тому, как это было сделано относительно растворителя, в качестве граничной концентрации $(N_p/V)^*$ области разбавленных полимерных растворов можно принять концентрацию $(N_p/V)^*_{ef} = 1/\vartheta_{ef}$, соответствующую отклонению действительных зависимостей $D_p(N_p/V)$ от экспоненциальной, аппроксимирующей их зависимости (15). На рис. 3 на зависимостях $D_p(N_p/V)$ стрелками отмечены определенные нами значения $(N_p/V)^*_{ef}$. Из найденных таким образом значений граничных концентраций $(N_p/V)^*_{ef}$ были определены, в соответствии с выражением $\vartheta_{ef} = 1/(N_p/V)^*_{ef}$

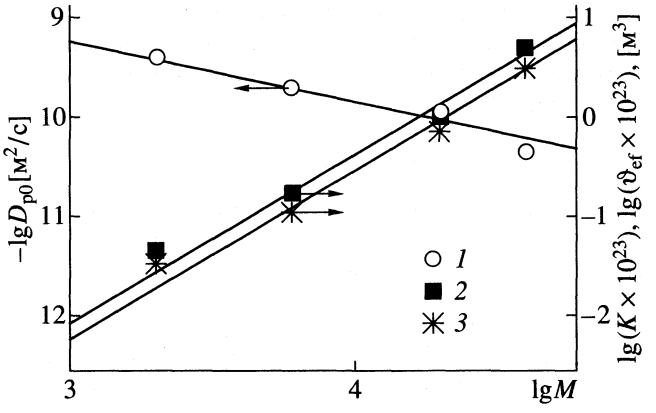


Рис. 4. Зависимости D_{p0} (*1*), параметра K (*2*) и объема макромолекул ϑ_{ef} (*3*) от молекулярной массы полиэтиленоксида в водном растворе при 333 K.

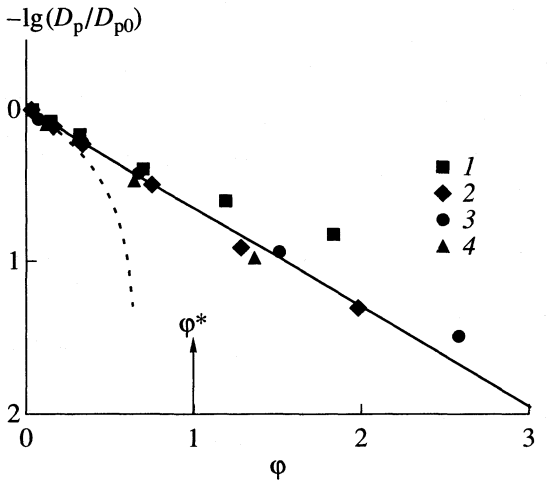


Рис. 5. Зависимости относительных коэффициентов самодиффузии D_p/D_{p0} полиэтиленоксида с молекулярными массами 2000 (*1*), 6000 (*2*), 20000 (*3*), 40000 г/моль (*4*) от "объемной" концентрации $\varphi = \vartheta_{ef}N_p/V$ в водных растворах при 333 K. Сплошной линией показана аппроксимирующая зависимость $D_p(\varphi) = D_{p0}\exp(-1.5\varphi)$, пунктирной – $D_p(\varphi) = D_{p0}(1 - 1.5\varphi)$, вертикальной стрелкой – значение граничной концентрации $\varphi^* = \vartheta_{ef}(N_p/V)^*$ области разбавленных растворов.

эффективные величины объемов ϑ_{ef} макромолекул полиэтиленоксида. Эти значения ϑ_{ef}, как зависимость от молекулярной массы полиэтиленоксида, представлены на рис. 4 (кривая *3*). Как видим, для найденных таким образом значений ϑ_{ef} хорошо выполняется условие $\vartheta_{ef} \propto M^{1.7}$.

Используя значения эффективных объемов ϑ_{ef} макромолекул полиэтиленоксида, можно построить шкалу "объемных" концентраций $\varphi = \vartheta_{ef}N_p/V$. На рис. 5 в шкале концентраций φ представлены концентрационные зависимости относительных коэффициентов самодиффузии D_p/D_{p0}. Видно, что

зависимости D_p/D_{p0} от φ в интервале концентраций $\varphi \le 1$ для всех исследованных нами молекулярных масс полиэтиленоксида хорошо описываются выражением

$$D_p/D_{p0} = \exp(-1.5\varphi). \quad (16)$$

На том же рисунке для сравнения показана зависимость $D_p/D_{p0} = (1 - 1.5\varphi)$, соответствующая выражению (5) и являющаяся линейной частью разложения (16). Из рис. 5 следует, что шкала "объемных" концентраций $\varphi = \vartheta N_p/V$ (или в нашем случае $\varphi = \vartheta_{ef} N_p/V$) для разбавленных полимерных растворов отражает как свойства полимерного компонента раствора, так и свойства растворителя. При этом концентрация $\varphi^* = \vartheta(N_p/V)^* = 1$ (или $\varphi^* = \vartheta_{ef}(N_p/V)^* = 1$) однозначно определяет границу области разбавленных растворов и совпадает по смыслу с "критической" концентрацией разбавленных растворов, введенной в [9]. Другим, на наш взгляд, важным результатом приведенных рассуждений является то, что в области разбавленных растворов зависимость коэффициентов самодиффузии макромолекул от молекулярной массы определяется молекулярно массовой зависимостью D_{p0}.

В соответствии с выражением (14), параметр экспоненты в (16), равный 1.5, связан с параметром взаимодействия макромолекул в разбавленном растворе $K'(\chi_0, \chi_1)$, но у нас пока нет обоснованных предположений для определения численных значений параметров β и $K'(\chi_0, \chi_1)$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-2668а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Skirda V.D., Sundukov V.I., Maklakov A.I. et al.* // Polimer. 1988. V. 29. № 7. P. 1294.
2. *Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф.* Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1987. С. 223.
3. *Пименов Г.Г., Згадзай О.Э.* // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27Б. № 12. С. 899.
4. *Brawn W., Stilbs P.* // Polymer. 1982. V. 23. № 11. P. 1780.
5. *Devanand K., Selser J.C.* // Macromolecules. 1991. № 24. P. 5943.
6. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуленда. М.: Мир, 1984. С. 555.
7. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. С. 310.
8. *Севрюгин В.А., Скирда В.Д.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 644.
9. *Де Женн П.* Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с англ. М.: Мир, 1982. С. 384.
10. *Клеин В.И.* Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами / Под ред. С.Я. Френкеля. Саратов: Изд. Саратовск. ун-та, 1995. С. 733.
11. *Maklakov A.I., Skirda V.D., Fatkullin N.F.* Encyklopedia of Fluid Mechnics. V. 9. Polymer Flow Engigeering / Ed. by N.P. Cheremisinoff, Houston; L.; Paris; Zurich; Tokio: Gulf-Publishing Company, 1990. Ch. 22. P. 705.
12. *Ymakawa H.* Modern Theory of Polymer Solintios. N.Y.: Harper and Row, 1971.
13. *Tanner J.E.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 5. P. 2523.
14. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 430.
15. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, 1975. С. 592.
16. *Манк В.В., Лебовка Н.И.* Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев: Наук. думка, 1988. С. 204.
17. *Lusse S., Arnold K.* // Macromolecules. 1996. № 29. P. 4251.
18. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. С. 338.
19. *Kirkwood J., Riseman J.* // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 16. P. 565.
20. *Фриш Г.Л., Симха Р.* // Реология, теория и приложения / Под ред. Ф. Эйриха. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 612–706.
21. *Флори П.* Статистическая механика цепных молекул / Пер. с англ. М.: Мир, 1971. С. 440.
22. *Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л.* Физика и химия макромолекул. М.; Л.: Наука, 1965. С. 508.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2173–2179

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.73

ПАРАМЕТРЫ ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В УРАВНЕНИИ ПИТЦЕРА ДЛЯ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2000 г. Л. П. Сафонова, А. Н. Кинчин, А. М. Колкер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 23.06.99 г.

На основе полученных ранее экспериментальных данных по активностям растворителя и энтальпиям растворения электролитов в системах NaI–метанол, NaI–этанол, LiI–*н*-пропанол в интервале температур 233–333 K рассчитаны параметры парного взаимодействия $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ уравнения Питцера и их температурные производные. Показана хорошая согласованность величин $\partial\beta_{MX}^{(0)}/\partial T$ и $\partial\beta_{MX}^{(1)}/\partial T$, полученных как из тензиметрического, так и из термохимического эксперимента. Рассчитаны коэффициенты активности электролитов в изученных системах в широкой области концентраций при всех исследованных температурах.

Описание концентрационной зависимости термодинамических свойств растворов электролитов – одна из важнейших проблем теории растворов, решение которой в настоящее время невозможно без использования приближенных моделей, содержащих подгоночные параметры. Примером одной из таких полуэмпирических моделей, позволяющих успешно описывать зависимость избыточной энергии Гиббса раствора от ионной силы в широкой области концентраций, является подход, развитый Питцером [1–5]. Уравнения для различных термодинамических характеристик, полученные в рамках данной модели, содержат электростатический вклад, который связан с дальнодействующим взаимодействием, и ряд вириальных коэффициентов, являющихся функцией ионности среды и характеризующих короткодействие в растворе. Основное уравнение этой модели, первоначально выведенное на основе приближенных рассуждений [1], затем было получено на основе статистико-механического описания многокомпонентных флюидных систем [5].

В данной работе анализируются возможности модели Питцера для описания экспериментальных данных по активности растворителя и энтальпиям растворения электролитов в неводных растворителях.

МОДЕЛЬ ПИТЦЕРА

Основное уравнение модели Питцера описывает избыточную энергию Гиббса раствора в зависимости от концентрации растворенного вещества следующим образом (при этом для определения концентрации используется моляльность):

$$G^{ex}/n_S RT = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} + \ldots, \quad (1)$$

где n_S – масса растворителя (кг), m_i, m_j, ... – моляльности всех растворенных частиц, $I = (1/2) \times \times \sum_i (m_i z_i^2)$ – ионная сила раствора.

Первый член в правой части уравнения (1) – предельный закон Дебая–Хюккеля, но в модифицированной форме, выбранной из соображений эмпирической эффективности. При этом $f(I)$ зависит только от ионной силы, но не моляльностей индивидуальных ионов и других свойств растворенных частиц. Величина $\lambda_{ij}(I)$ характеризует короткодействующие взаимодействия между растворенными частицами i и j в присутствии растворителя. Этот параметр бинарного взаимодействия, или второй вириальный коэффициент, зависит от ионной силы, конкретного сорта частиц i и j, температуры и давления. Аналогичная величина для тройного взаимодействия – коэффициент μ_{ijk}.

С использованием стандартных термодинамических соотношений могут быть получены выра-

жения для коэффициента активности и осмотического коэффициента

$$\ln\gamma_i = (\partial G^{ex}/\partial m_i)_{T,P,n1}/RT = \\ = (z_i^2/2)f' + 2\sum_j m_j\lambda_{ij}(I) + \quad (2)$$

$$+ (z_i^2/2)\sum_j\sum_k m_j m_k\lambda'_{jk}(I) + 3\sum_j\sum_k m_j m_k\mu_{ijk} + \ldots,$$

$$\theta - 1 = -(\partial G^{ex}/\partial n_S)_{T,P,n2}/\left(RT\sum_i m_i\right) = \left(\sum_i m_i\right)^{-1} \times$$

$$\times\left[(If' - f) + \sum_i\sum_j m_i m_j(\lambda_{ij}(I) + I\lambda'_{ij}(I)) + \quad (3)\right.$$

$$\left. + 2\sum_i\sum_j\sum_k m_i m_j m_k\mu_{ijk} + \ldots\right],$$

где f' и λ'_{ij} – производные f и λ_{ij} по ионной силе. Если пренебречь членами, относящимся к коротокодействующим взаимодействиям трех ионов одного и того же знака, и определить коэффициенты f^θ, $B^\theta(I)$ и C^θ следующим образом:

$$f^\theta = (f' - f/I)/2, \quad (4)$$

$$B^\theta_{MX} = \lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} + (\nu_M/2\nu_X)(\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + \\ + (\nu_X/2\nu_X)(\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}), \quad (5)$$

$$C^\theta = [3/(\nu_M\nu_X)^{1/2}](\nu_M\mu_{MMX} + \nu_X\mu_{MXX}), \quad (6)$$

то для раствора электролита MX выражение (3) запишется

$$\theta - 1 = |z_M z_X| f^\theta + m(2\nu_M\nu_X/\nu)B^\theta_{MX} + \\ + m^2[2(\nu_M\nu_X)^{3/2}/\nu]C^\theta_{MX}. \quad (7)$$

На обширном массиве экспериментально измеренных осмотических коэффициентов для солей типа 1–1, 1–2 и 2–1 в воде были опробованы различные виды уравнений зависимости f^θ и B^θ_{MX} от ионной силы и получены наилучшие результаты с уравнениями следующего вида:

$$f^\theta = -A_\theta I^{1/2}/(1 + bI^{1/2}), \quad (8)$$

$$B^\theta_{MX} = \beta^{(0)}_{MX} + \beta^{(1)}_{MX}\exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \\ + \beta^{(2)}_{MX}\exp(-\alpha_2 I^{1/2}), \quad (9)$$

где b, α_1 и α_2 – универсальные параметры для всех солей, а параметры $\beta^{(0)}_{MX}$, $\beta^{(1)}_{MX}$ и $\beta^{(2)}_{MX}$ индивидуальны для каждой соли. Величина A_θ связана с параметром A теории Дебая–Хюккеля соотношением $A_\theta = (1/3)A\rho_S^{1/2}$ (ρ_S – плотность растворителя).

Выражение для коэффициента активности в этой модели имеет вид

$$\ln\gamma_i = |z_M z_X| f^\gamma + m(2\nu_M\nu_X/\nu)B^\gamma_{MX} + \\ + m^2[2(\nu_M\nu_X)^{3/2}/\nu]C^\gamma_{MX}, \quad (10)$$

где

$$f^\gamma = -A_\theta[I^{1/2}/(1 + bI^{1/2}) + (2/b)\ln(1 + bI^{1/2})], \quad (11)$$

$$B^\gamma_{MX} = 2\beta^{(0)}_{MX} + \zeta^{(1)} + \zeta^{(2)}, \quad (12)$$

$$\zeta^{(i)} = (2\beta^{(i)}_{MX}/\alpha_i^2 I) \times \\ \times[1 - \exp(-\alpha_i I^{1/2})(1 + \alpha_i I^{1/2} - 0.5\alpha_i^2 I)], \quad (i = 1, 2) \quad (13)$$

$$C^\gamma_{MX} = 3C^\theta_{MX}/2. \quad (14)$$

Выражения для других термодинамических функций на основе модели Питцера могут быть получены путем дифференцирования выражения для коэффициента активности по температуре или давлению. Так, уравнение для изменения энтальпии при растворении электролита имеет вид

$$\Delta_{pc}H = \Delta_{pc}H^\circ + \nu|z_M z_X| A_H[\ln(1 + bI^{1/2})]/6b - \\ - 2\nu_M\nu_X RT^2 m\{2\beta^{(0)L}_{MX} + \\ + \sum_i[2\beta^{(i)}_{MX}/\alpha_i^2 I[1 - \exp(-\alpha_i I^{1/2})(1 + \alpha_i I^{1/2})] + \\ + 3\nu_M z_M m C^L_{MX}\}, \quad (15)$$

где $\beta^{(0)L}_{MX} = \partial\beta^{(0)}_{MX}/\partial T$, $\beta^{(1)L}_{MX} = \partial\beta^{(1)}_{MX}/\partial T$, $C^L_{MX} = \partial C^\theta_{MX}/\partial T$.

В данной работе обсуждаются полученные нами ранее результаты по термохимическому и тензиметрическому исследованию растворов электролитов в неводных растворителях в широкой области температур и концентраций электролита [6–9]. Метод Питцера при анализе этих данных ранее не использовался. Кроме того, накопленный к настоящему времени экспериментальный материал позволяет провести сопоставление температурных изменений параметров парного взаимодействия $\beta^{(0)}_{MX}$ и $\beta^{(1)}_{MX}$, полученных как из осмотических коэффициентов, так и из энтальпий растворения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Статическим методом с использованием стеклянного мембранного нуль-манометра [10] изме-

Таблица 1. Активности растворителя при различных температурах (K) системы NaI–MeOH

m	303.15	298.15	293.15	283.15	273.15	263.15	253.15	243.15	238.15
0.376	0.9780	0.9770	0.9765	0.9755	–	–	–	–	–
0.840	0.9440	0.9435	0.9430	0.9420	0.9405	0.9380	0.9380	0.9310	0.9280
1.437	0.8960	0.8950	0.8940	0.8910	0.8865	0.8810	0.8810	0.8695	0.8640
1.970	0.8550	0.8540	0.8520	0.8470	0.8430	0.08360	0.8360	0.8165	0.8070
2.264	0.8085	0.8070	0.8020	0.8020	0.7970	0.7915	0.7915	0.7660	0.7510
2.732	0.7670	0.7660	0.7640	0.7575	0.7505	0.7420	0.7420	0.7190	–
3.330	0.6870	0.6860	0.6820	0.6760	0.6690	0.6565	0.6565	–	–
3.802	0.6370	0.6340	0.6320	0.6270	0.6180	–	–	–	–
4.030	0.5980	0.5955	0.5900	0.5830	–	–	–	–	–

Таблица 2. Активности растворителя в системе NaI–EtOH при различных температурах (K)

m	258.15	263.15	268.15	273.15	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15
0.979	0.9257	0.9260	0.9258	0.9258	0.9261	0.9273	0.9281	0.9302	0.9318	–
0.988	0.9083	0.9091	0.9131	0.9141	0.9148	0.9138	0.9156	0.9184	0.9207	0.9222
1.217	0.8921	0.8952	0.8954	0.8959	0.8959	0.8952	0.8966	0.8995	0.9003	0.9017
1.580	0.8368	0.8373	0.8444	0.8457	0.8467	0.8476	0.8505	0.8534	0.8561	0.8578
2.374	0.7165	0.7202	0.7242	0.7257	0.7292	0.7302	0.7345	0.7375	0.7423	0.7454

Таблица 3. Активности растворителя в системе LiI–*н*-PrOH при различных температурах (K)

m	283.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15	333.15
0.097	0.9925	0.9927	–	0.9934	–	0.9940	–	0.9939	0.9952	0.9961
0.158	0.9862	0.9828	–	0.9889	–	0.9903	0.9901	0.904	0.9951	0.9913
0.439	0.9593	0.9612	–	0.9634	0.9602	0.9629	0.9620	0.9619	0.9634	0.9636
0.666	0.9251	0.9300	0.9305	0.9324	0.9353	0.9370	0.9375	0.9382	–	0.9389
0.865	0.8571	0.8639	0.8664	0.8660	0.8732	0.8791	0.8833	0.8860	0.8852	0.8893
1.628	0.6162	0.6319	0.6403	0.6520	0.6582	0.6163	0.6282	0.6273	0.6324	0.6360
1.956	0.4845	–	0.5103	0.5210	0.5336	0.5382	0.5403	0.5463	0.5470	0.5514
2.250	–	0.3583	0.3640	0.3821	0.3914	0.3970	0.3982	0.3990	0.4021	0.4050

рено давление p насыщенных паров растворителя над исследуемыми растворами электролитов. Тензиметрическая установка, используемая в работе, позволяет измерять давление насыщенного пара с точностью от 3.5 до 0.07% в зависимости от величины давления. Расчет активности растворителя a_S и осмотического коэффициента θ проводился по следующим соотношениям:

$$\theta = -\ln a_S/\nu m M_S, \qquad (16)$$

$$\ln a_S = \ln(p/p^*) + (B - V_S^*)(p - p^*)/RT, \qquad (17)$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$ стехиометрический коэффициент соли, M_S – молекулярная масса растворителя, p^* – давление насыщенных паров над чистым растворителем, B – второй вариальный коэффициент, V_S^* – мольный объем чистого растворителя. Значения коэффициента B и V_S^* взяты нами из работ [11, 12]. (Второй член в правой части (17) учитывает неидеальность паров растворителя.)

В табл. 1–3 приведены данные по активности растворителя в изученных системах, а на рис. 1 проведено сравнение рассчитанных по уравнению (16) осмотических коэффициентов с литературными данными. Полученные нами ранее первичные экспериментальные данные по изменению энтальпий растворения электролитов в изучен-

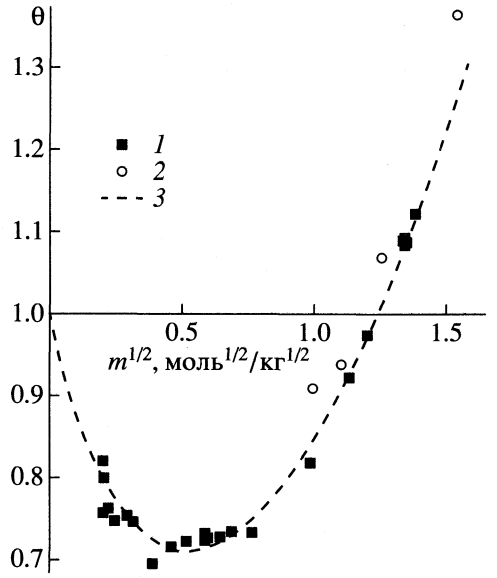


Рис. 1. Концентрационная зависимость осмотического коэффициента NaI в этаноле при 298.15K; *1* – данные [36], *2* – наши результаты, *3* – описание данных [36] уравнением Питцера.

ных неводных растворителях приведены в работах [7–9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ экспериментальных данных на основе модели Питцера связан с использованием уравнений (7) для осмотических коэффициентов и (10) для коэффициентов активности.

На основании обширного материала по коэффициентам активности и осмотическим коэффициентам 1–1-, 2–1- и 1–2-электролитов в воде было найдено, что описание концентрационных зависимостей наилучшим образом осуществляется при $b = 1.2$ кг$^{1/2}$/моль$^{1/2}$ и $\alpha_1 = 2.0$ кг$^{1/2}$/моль$^{1/2}$ [1]. Применение уравнений Питцера для описания свойств растворов электролитов в неводных растворителях представлено незначительным числом работ [11–14]. Так, авторы [13] использовали такие же, как в воде значения коэффициентов b и α_1 для описания коэффициентов активности ряда электролитов в метаноле. В то же время в работах [11, 12, 14] при описании осмотических коэффициентов и коэффициентов активности 1–1-электролитов в метаноле, этаноле, 2-пропаноле и ацетонитриле лучшее соответствие с экспериментом получено при использовании $b = 3.2$ и $\alpha_1 = 2.0$. Эти же значения для коэффициентов b и α_1 мы принимали при анализе экспериментальных данных по осмотическим коэффициентам. Необходимо отметить, что литературные данные относятся только к температуре 298 K, анализ осмотических коэффициентов электролитов в неводных растворителях в широком температурном интервале проведен нами впервые.

В общем случае уравнение (7) содержит четыре подгоночных параметра – $\beta^{(0)}_{MX}$, $\beta^{(1)}_{MX}$, $\beta^{(0)}_{MX}$ и C^{θ}_{MX}. Однако проведение расчетов со всеми этими коэффициентами требует точности определения осмотического коэффициента лучше 1%. Мы провели различные варианты расчетов: четырехпараметровый ($\beta^{(0)}_{MX}$, β^{01}_{MX}, $\beta^{(2)}_{MX}$ и C^{θ}_{MX}), трехпараметровый ($\beta^{(0)}_{MX}$, $\beta^{(1)}_{MX}$, $\beta^{(2)}_{MX}$ и $\beta^{(0)}_{MX}$, $\beta^{(1)}_{MX}$, C^{θ}_{MX}), двухпараметровый ($\beta^{(0)}_{MX}$, $\beta^{(1)}_{MX}$) и нашли, что удовлетворительное описание экспериментальных данных получается при исключении из рассмотрения параметров $\beta^{(2)}_{MX}$ и C^{θ}_{MX}. Полученные таким образом

Таблица 4. Значения коэффициентов $B^{(0)}_{MX}$ и $B^{(1)}_{MX}$ в уравнении Питцера при различных температурах

T, K	NaI–MeOH		T, K	NaI–EtOH		T, K	LiI – *н*-PrOH	
	$B^{(0)}_{MX}$	$B^{(1)}_{MX}$		$B^{(0)}_{MX}$	$B^{(1)}_{MX}$		$B^{(0)}_{MX}$	$B^{(1)}_{MX}$
303.15	0.313 ± 0.011	0.527 ± 0.27	303.15	0.320 ± 0.016	0.601 ± 0.21	333.15	1.499 ± 0.070	3.42 ± 0.81
298.15	0.312 ± 0.012	0.623 ± 0.29	298.15	0.333 ± 0.044	0.580 ± 0.52	328.15	1.481 ± 0.096	2.84 ± 1.24
293.15	0.316 ± 0.013	0.671 ± 0.31	293.15	0.338 ± 0.048	0.623 ± 0.57	323.15	1.509 ± 0.069	3.32 ± 0.77
283.15	0.320 ± 0.013	0.828 ± 0.30	288.15	0.332 ± 0.049	0.832 ± 0.57	318.15	1.513 ± 0.068	3.40 ± 0.78
273.15	0.325 ± 0.014	0.899 ± 0.32	283.15	0.339 ± 0.048	0.835 ± 0.56	313.15	1.529 ± 0.066	3.49 ± 0.75
263.15	0.343 ± 0.021	1.071 ± 0.41	278.15	0.340 ± 0.055	0.779 ± 0.65	308.15	1.527 ± 0.12	3.95 ± 1.54
253.15	0.356 ± 0.025	1.221 ± 0.41	273.15	0.350 ± 0.058	0.685 ± 0.67	303.15	1.528 ± 0.076	3.44 ± 0.87
243.15	0.361 ± 0.032	2.036 ± 0.52	268.15	0.352 ± 0.056	0.658 ± 0.65	298.15	1.640 ± 0.13	4.35 ± 1.70
238.15	0.426 ± 0.066	1.897 ± 0.90	263.15	0.363 ± 0.055	0.693 ± 0.65	293.15	1.689 ± 0.096	4.21 ± 1.02
			258.15	0.369 ± 0.049	0.679 ± 0.57	283.15	1.651 ± 0.077	4.01 ± 0.77

Таблица 5. Значения коэффициентов активности электролитов в системе NaI–MeOH, при различных температурах (K) рассчитанные по уравнению (10)

m	303.15	298.15	293.15	283.15	273.15	263.15	253.15	243.15	238.15
0.376	0.457	0.479	0.495	0.539	–	–	–	–	–
0.840	0.499	0.532	0.557	0.625	0.677	0.778	0.879	1.281	1.375
1.437	0.621	0.669	0.708	0.812	0.893	1.066	1.245	1.935	2.231
1.970	0.784	0.848	0.904	1.051	1.168	1.431	1.707	2.735	3.374
2.264	0.900	0.974	1.041	1.218	1.360	1.689	2.037	3.300	4.228
2.732	1.129	1.224	1.316	1.551	1.744	2.209	2.707	4.440	–
3.330	1.528	1.658	1.792	2.131	2.416	3.133	–	–	–
3.802	1.954	2.120	2.302	2.754	3.141	–	–	–	–
4.030	2.204	2.391	2.603	3.122	–	–	–	–	–

Таблица 6. Значения γ_i в системе NaI–EtOH, рассчитанные по уравнению (10), при различных температурах (K)

m	303.15	298.15	293.15	288.15	283.15	278.15	273.15	268.15	263.15	258.15
0.797	–	0.247	0.264	0.296	0.311	0.316	0.319	0.328	0.349	0.361
0.988	0.239	0.255	0.274	0.309	0.326	0.331	0.336	0.345	0.370	0.385
1.217	0.250	0.269	0.291	0.330	0.351	0.356	0.362	0.374	0.403	0.421
1.580	0.277	0.302	0.329	0.330	0.401	0.408	0.418	0.432	0.472	0.496
2.374	0.372	0.416	0.459	0.374	0.569	0.581	0.604	0.628	0.700	0.746

Таблица 7. Значения γ_i в системе LiI–*н*-PrOH, рассчитанные по уравнению (10), при различных температурах (K)

m	333.15	328.15	323.15	318.15	313.15	308.15	303.15	298.15	293.15	283.15
0.097	0.149	0.159	0.158	–	0.170	–	0.184	–	0.186	0.202
0.158	0.111	0.122	0.120	0.125	0.130	–	0.143	–	0.144	0.158
0.439	0.078	0.091	0.087	0.091	0.096	0.089	0.110	–	0.112	0.125
0.666	0.089	–	0.102	0.107	0.114	0.103	0.133	0.117	0.139	0.159
0.865	0.115	0.142	0.133	0.141	0.151	0.134	0.178	0.158	0.195	0.222
1.628	0.522	0.652	0.625	0.671	0.739	0.639	0.891	0.889	1.200	1.337
1.956	1.136	1.414	1.377	1.487	1.656	1.425	2.012	2.137	–	3.279
2.250	2.361	2.922	2.890	3.136	3.530	3.031	4.312	4.865	7.036	–

значения $\beta_{MX}^{(0)}$ и $\beta_{MX}^{(1)}$ для исследованных систем при различных температурах приведены в табл. 4.

Как известно, основной вклад в величину $\beta_{MX}^{(1)}$ вносит короткодействующее взаимодействие между разноименно заряженными ионами, которое наиболее существенно при низких значениях ионной силы. Взаимодействие же как разноименно, так и одноименно заряженных ионов определяют параметр $\beta_{MX}^{(0)}$, относительный вклад которого растет с увеличением концентрации раствора. Анализ величин, приведенных в табл. 4, показывает, что значения коэффициентов $\beta_{MX}^{(0)}$ и $\beta_{MX}^{(1)}$ для растворов NaI в метаноле и этаноле близки между собой. (В то же время, необходимо отметить, что коэффициент $\beta_{MX}^{(1)}$ определяется с большой погрешностью.)

Знание величин $\beta_{MX}^{(0)}$ и $\beta_{MX}^{(1)}$ позволяет рассчитать по уравнению (10) значения коэффициентов активности электролита, которые приведены в табл. 5–7. Ранее значения $\gamma_\pm$ для этих систем были получены нами с использованием интегрального вида уравнения Гиббса–Дюгема и предложенного полуэмпирического уравнения для описания концентрационной зависимости осмотического коэффициента [6, 7]. На рис. 2 проведено сравнение величины $\gamma_\pm$ при 298 K, полученных разными методами, а также приведены литературные данные.

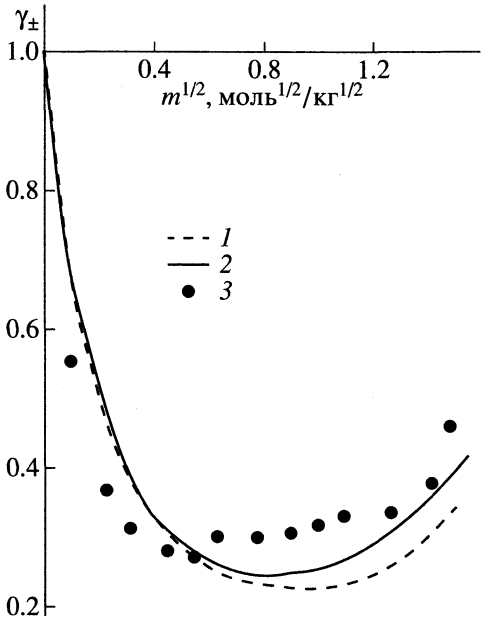


Рис. 2. Концентрационная зависимость среднеионного коэффициента активности NaI в этаноле при 298.15K; *1* – данные [36], *2* – расчет по уравнению (10), *3* – с использованием уравнения Гиббса–Дюгема [30, 31].

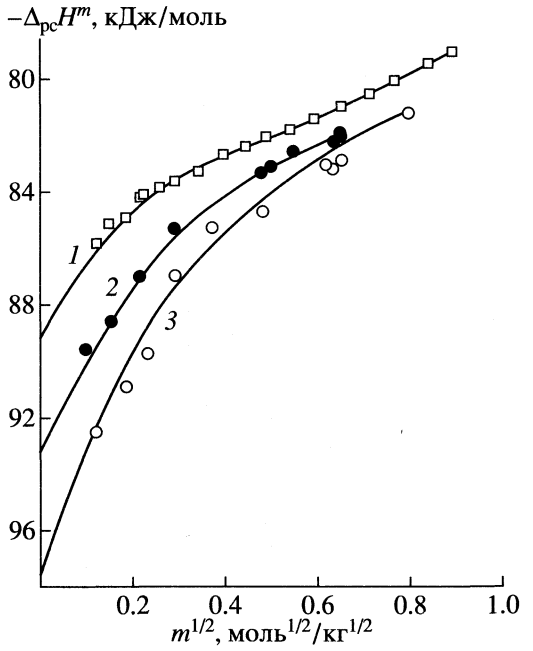


Рис. 3. Концентрационные зависимости интегральной теплоты растворения LiI в *н*-пропаноле, описанные уравнением Питцера при различных температурах: *1* – 298.15, *2* – 313.15, *3* – 328.15K.

Широкий интервал исследованных температур позволяет оценить температурные изменения параметров парного взаимодействия $\beta^{(0)}_{MX}$ и $\beta^{(1)}_{MX}$. В то же время величины $\partial\beta^{(0)}_{MX}/\partial T$ и $\partial\beta^{(1)}_{MX}/\partial T$ могут быть получены из анализа экспериментальных данных по энтальпиям растворения на основе уравнения (15). Использование при расчетах значений коэффициентов b = 1.2 кг$^{1/2}$/моль$^{1/2}$, α_1 = 2.0 кг$^{1/2}$/моль$^{1/2}$ и исключение из рассмотрения параметров $\beta^{(2)L}_{MX}$ и C^L_{MX} (аналогично тому, как это делалось при анализе осмотических коэффициентов) позволило достаточно хорошо описать экспериментальные данные по $\Delta_{pc}H^m$ (рис. 3).

Таблица 8. Величины $\partial\beta^{(0)}_{MX}/\partial T$ и $\partial\beta^{(1)}_{MX}/\partial T$ уравнения Питцера, полученные из тензиметрического (I) и термохимического (II) экспериментов

T, K	$-(\partial\beta^{(0)}_{MX}/\partial T)\times 10^3$		$-(\partial\beta^{(1)}_{MX}/\partial T)\times 10^3$	
	I	II	I	II
		NaI–MeOH		
253.15	1.27	1.47	14.41	1.36
273.15	0.89	0.81	13.52	3.10
		NaI–EtOH		
258.15	1.44	1.80*	1.42	1.71*
273.15	1.11	1.36	1.42	1.13
		LiI–*н*-PrOH		
298.15	5.19	4.38	–20.48	–24.1
313.15	3.55	2.18	–24.18	–19.5

* При 253.15K.

В табл. 8 приведены значения $\partial\beta^{(0)}_{MX}/\partial T$ и $\partial\beta^{(1)}_{MX}/\partial T$, полученные как из величин, приведенных в табл. 4, так и из уравнения (15). Несмотря на то, что в иных случаях точность рассчитываемых характеристик была не очень высокой, значения $\partial\beta^{(0)}_{MX}/\partial T$ и $\partial\beta^{(1)}_{MX}/\partial T$, полученные двумя различными способами, хорошо согласуются между собой. Это позволяет сделать вывод о том, что модель Питцера может быть использована для оценки осмотических коэффициентов и коэффициентов активности электролитов при разных температурах путем проведения совместного эксперимента по определению осмотического коэффициента и энтальпий растворения только при одной (например, 298 K) температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН проектов молодых сотрудников РАН и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-33237).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pitzer K.S.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 268.
2. *Pitzer K.S.* // Acc. Chem. Res. 1977. V. 10. P. 371.
3. *Pitzer K.S.* // 10th IUPAC Conf. on Chem. Thermodynamics. 29 Aug.–2 Sept. Prague, 1988. M3.
4. *Pitzer K.S., Peiper J.C., Busey R.H.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. P. 1.
5. *Питцер К.С.* // Термодинамическое моделирование в геологии: Минералы, флюиды и расплавы: Пер. с англ. М.: 1992. С. 110.
6. *Колкер А.М., Ватагин В.С., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 6. С. 1431.
7. *Королев В.П., Колкер А.М., Крестов Г.А.* // Термодинамика и строение растворов. Иваново, 1980. С. 13.
8. *Колкер А.М., Кинчин А.Н., Ватагин В.С., Крестов Г.А.* // Термодинамические свойства растворов. Иваново: ИХТИ, 1984. С. 40.
9. *Крестов Г.А., Королев В.П., Колкер А.М.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 5. С. 1158.
10. *Зайцев А.Л., Колкер А.М., Крестов Г.А.* // Там же. 1980. Т. 54. № 10. С. 2693.
11. *Barthel J., Lauermann G., Neyeder R.* // J. Solut. Chem. 1986. V. 15. № 10. P. 851.
12. *Barthel J., Lauermann G.* // Ibid. 1986. V. 15. № 10. C. 869.
13. *Tomasula P., Czerwienski G.J., Tassios D.* // Fluid Phase Equilibria. 1987. V. 38. № 1–2. P. 129.
14. *Barthel J., Kunz W.* // J. Solut. Chem. 1988. V. 17. № 15. C. 399.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2180–2183

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 535–36

МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И СТРУКТУРА СМЕСЕЙ БЕНЗОЛА С ТОЛУОЛОМ

© 2000 г. Л. В. Ланшина

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

Поступила в редакцию 27.07.99 г.

Представлены результаты измерений степени деполяризации и интенсивности молекулярного рассеяния света в системе бензол–толуол при 25°С. На основе анализа концентрационной зависимости параметров светорассеяния, в соответствии с корреляционной теорией, предложена модель структуры растворов C_6H_6–C_7H_8, основными элементами которой являются близкие к ортогональным бензольные контакты и S-конфигурации соседних молекул.

Молекулярное рассеяние света в растворах бензола со многими органическими веществами детально исследовалось за последние 20 лет (метиловый спирт [1], ацетон [2], некоторые ацетаты [3], циклогексан [4], гексафторбензол [4] и др.). Для всех указанных систем характерны большие положительные отклонения от аддитивности термодинамических свойств, таких как теплота смешения, теплоемкость при постоянном давлении, изотермическая сжимаемость, мольный объем [5]. Эти закономерности объясняются флуктуациями концентрации. Растворы бензол–толуол отличаются по термодинамическим свойствам от других бензольных растворов. Для данной системы концентрационная зависимость термодинамических характеристик мало отличается от аддитивной [6]. Поэтому a priori можно предположить, что в системе бензол–толуол интенсивность светорассеяния определяется флуктуациями анизотропии поляризуемости ($\Delta\alpha$) и изотропными флуктуациями плотности ($\Delta\rho$). Существующая теория [1–5, 7] дает возможность корректно разделить общий коэффициент рассеяния R на оба вклада R_α и R_ρ при невысоких температурах.

В задачу данной работы входило с помощью анализа зависимостей R_α и R_ρ от концентрации получить информацию как о размерах флуктуаций плотности (являющихся элементами локальной структуры жидкости), так и о характере ориентационных корреляций молекул в этих структурах и далее на основе такого анализа предложить некоторую модель локальной структуры для системы бензол–толуол, которая непротиворечиво описывала бы результаты других структурочувствительных методов.

Измерения степени деполяризации (Δ_u) и общего коэффициента (R) светорассеяния для $\lambda = 546$ нм выполнены на приборе ФПС-3М с усовершенствованной системой регистрации и контроля источника излучения [8]. Такая установка позволяет для слаборассеивающих жидкостей (циклогексан, метиловый спирт и т.п.) измерять коэффициент рассеяния R с погрешностью ~4–5%, а степень деполяризации Δ_u ~ 1–2%. Что касается жидких производных бензола, то для них величины R и Δ_u определяются с гораздо лучшей точностью.

Измерения R проводились относительно эталонного бензола, для которого при 25°С и $\lambda = 546$ нм значение $R = 16.0 \times 10^{-6}$ см$^{-1}$ [7]. Обеспыливание кюветы с раствором осуществлялось с помощью многократной вакуумной перегонки по методике [9]. В таблице приведены полученные величины R и Δ_u для системы бензол–толуол при 25°С. Точность термостатирования составляла ±0.1 K. Значения R и Δ, приведенные в таблице, являются средними из результатов семи независимых измерений, каждый из них получен пятикратным отсчетом интенсивности светорассеяния. Средняя

Показатель преломления (n), плотность (ρ), степень деполяризации (Δ_u) и коэффициент молекулярного рассеяния света растворов бензол–толуол при 25°С

x, мол. доли	n	ρ, г/см^3	Δ_u	$R \times 10^6$, см$^{-1}$
0.00	1.4992	0.8627	0.50	17.6
0.05	1.4993	0.8631	0.48	17.6
0.10	1.4994	0.8635	0.48	17.6
0.20	1.4996	0.8644	0.48	17.6
0.35	1.5004	0.8658	0.47	17.6
0.50	1.5005	0.8672	0.46	17.0
0.60	1.5010	0.86815	0.44	16.1
0.70	1.5015	0.8693	0.43	15.4
0.90	1.5027	0.8723	0.42	15.6
0.95	1.5030	0.8732	0.42	15.7
1.00	1.5040	0.8740	0.42	16.0

ошибка измерений для R варьировалась от 1 до 2% и для Δ_u была не хуже 0.5%.

Кроме того, были измерены дополнительные характеристики – показатель преломления (n) на $\lambda = 546$ нм и плотность (ρ). Показатель преломления определялся с помощью рефрактометра ИРФ-23 с точностью 1×10^{-4}, для измерений плотности использовался пикнометрический метод, точность которого 5×10^{-4} г/см^3.

Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что молекулярное рассеяние света в растворах бензол–толуол имеет существенную особенность в отличие от других систем [1–4]: со стороны того и другого компонента (толуола и бензола) коэффициент рассеяния по величине остается близким к значению R чистого компонента в диапазоне, по крайней мере, 0.3 мол. доли, т.е. с уменьшением концентрации толуола до ~0.75 мол. доли, с одной стороны и с уменьшением концентрации бензола до ~0.70 мол. доли – с другой. И только в диапазоне эквимолярного раствора наблюдается некоторая переходная область.

Как известно, из общего коэффициента рассеяния можно выделить анизотропное рассеяние с помощью соотношения:

$$R_\alpha = 13R\Delta_u/6(1 + \Delta_u). \quad (1)$$

Тогда изотропное рассеяние определяется как разность

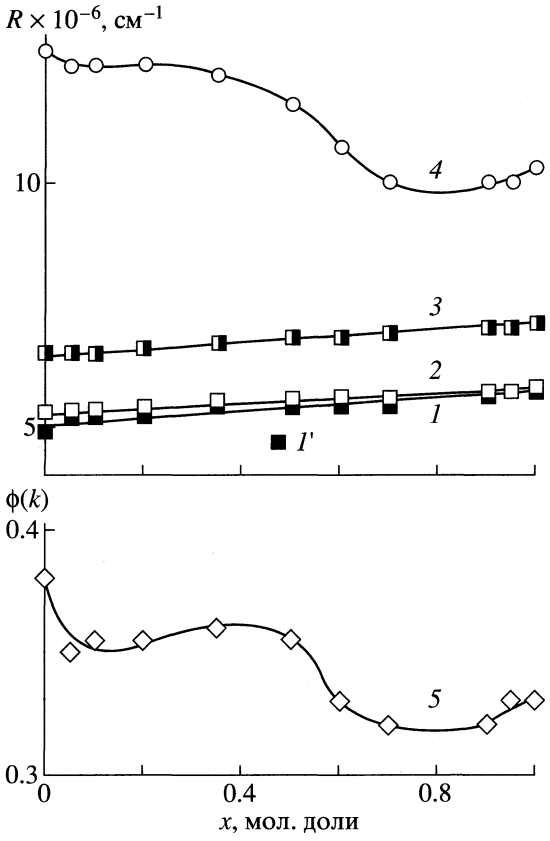
$$R_{из} = R - R_\alpha. \quad (2)$$

Рассчитанные вклады R_α и $R_{из}$ для всего исследованного концентрационного интервала представлены на рисунке. Видно, что для системы бензол–толуол наибольший вклад в общий коэффициент рассеяния света дают флуктуации анизотропии и концентрационная зависимость $R(x)$ определяется именно анизотропной частью рассеяния. Что касается $R_{из}$, то в принципе оно может состоять из двух вкладов: коэффициента рассеяния на флуктуациях концентрации (R_x) и коэффициента рассеяния на флуктуациях плотности (R_ρ). В данном случае рассеяние $R_{из}$ полностью обусловлено изотропными флуктуациями плотности, как и предполагалось. Этот вывод подтверждается расчетами R_ρ с помощью эмпирического соотношения [7]:

$$R_\rho = R_{1\rho}x_1 + R_{2\rho}x_2, \quad (3)$$

где $R_{1\rho}$ и $R_{2\rho}$ – коэффициенты рассеяния света на флуктуациях плотности в чистых компонентах 1 и 2. Расчетная прямая почти совпадает с зависимостью $R_{из}(x)$ (см. рисунок), найденной по формуле (2). Таким образом, $R_{из} = R_\rho$. Более строго R_ρ можно определить с помощью формулы Эйнштейна:

$$R_\rho = (\pi^2/2\lambda^4)k_Б T\beta_T(\rho\partial\varepsilon/\partial\rho)^2. \quad (4)$$



Концентрационные зависимости отдельных вкладов в общий коэффициент рассеяния света в системе бензол–толуол при 25°C: *1* – рассеяние на флуктуациях плотности, расчет по формуле (3), *1'* – значения, полученные по разности $R_\rho = R - R_\alpha$; *2* и *3* – R_ρ, расчет с помощью соотношений Эйкмана и Лорентца–Лоренца соответственно; *4* – рассеяние на флуктуациях анизотропии (R_α); *5* – концентрационная зависимость угловой функции корреляции $\Phi(k)$.

Для этого необходимо знать изотермическую сжимаемость β_T и зависимость диэлектрической проницаемости ε от давления, чтобы найти производную $\partial\varepsilon/\partial\rho$. Для чистого бензола эти характеристики известны [6, 10], и рассчитанное таким образом $R_\rho = 5.43 \times 10^{-6}$ см$^{-1}$, что соответствует эксперименту (5.75×10^{-6} см$^{-1}$). Для системы бензол–толуол величина β_T известна [6], но данных о $(\partial\varepsilon/\partial\rho)_T$ нет, поскольку измерения барической зависимости диэлектрической проницаемости растворов трудоемки. Как правило, в этом случае используют формулу Лорентца–Лоренца для показателя преломления (на оптических частотах $n^2 \approx \varepsilon$):

$$[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]/\rho = \text{const}.$$

Тогда дифференцированием этого уравнения по ρ получаем

$$\rho\partial n^2/\partial\rho = (n^2 - 1)(n^2 + 2)/3. \quad (5)$$

Предпочтение формуле Лорентца–Лоренца отдавалось потому, что она теоретически обоснована [7], в отличие от других, связывающих n^2 и ρ. На рисунке для бензольных растворов толуола приведена зависимость $R_\rho(x)$, полученная с помощью формул (4) и (5). Видно, что расчет дает значения R_ρ на ≈40% бóльшие, чем экспериментальные величины. Анализ, проведенный в работе [11] на большом числе чистых жидкостей, показывает, что лучшее согласие с экспериментом получается, если для нахождения $\partial n^2/\partial\rho$ пользоваться соотношением Эйкмана:

$$(n^2 - 1)/(n + 0.4) = C\rho$$

или после дифференцирования

$$\rho(\partial n^2/\partial\rho) = 2n(n + 0.4)(n^2 - 1)/(n^2 + 0.8n + 1). \quad (6)$$

Несколько раньше [12] формула Эйкмана получила теоретическое подтверждение на основе модели Онсагера–Бётхера, где размеры полости, в которой находится молекула, принимаются постоянными и не зависящими от температуры и во многих случаях совпадающими с размерами самой молекулы.

Наши расчеты $R_\rho(x)$ для системы бензол–толуол с использованием формулы (6) также свидетельствуют о хорошем описании этой моделью экспериментальной зависимости коэффициента рассеяния на флуктуациях плотности (см. рисунок). В бензольных растворах толуола во всей области концентраций величина R_ρ мало отличается от $\approx 5 \times 10^{-6}$ см$^{-1}$. Это свидетельствует о том, что флуктуации плотности в системе бензол–толуол имеют некоторый характеристический размер, мало зависящий от концентрации того или другого компонента. Согласно статистической теории [13], флуктуации плотности являются элементами локальной структуры жидкости. Информации о взаимных ориентациях молекул в таких структурах можно получить из анализа анизотропной части молекулярного светорассеяния, так как величины R_α и Δ_u зависят от функции угловых корреляций молекул $\Phi(k)$. В частности, для Δ_u имеем [13]

$$\Delta_u = 6\Phi(k)/[90\alpha^2(1 + G_R) + 7\Phi(k)], \quad (7)$$

$(1 + G_R) = N_1 k_Б T \beta_T$ – фактор радиальных межмолекулярных корреляций, α – средняя поляризуемость молекулы. Используя формулу (7) и экспериментальные данные для степени деполяризации, плотности (см. таблицу) и сжимаемости [6], мы рассчитали значения $\Phi(k)$ для системы бензол–толуол. Концентрационная зависимость $\Phi(k)$ имеет следующие особенности (см. рисунок): 1) при небольших добавках бензола в толуол наблюдается резкое уменьшение $\Phi(k)$; 2) наоборот, добавки толуола в бензол не изменяют значения $\Phi(k)$: оно остается равным величине $\Phi(k)$ чистого C_6H_6 до довольно больших концентраций; 3) только в интервале x от 0.05 до 0.55 мол. доли функция угловых корреляций имеет некоторое постоянное значение, специфичное для системы бензол–толуол.

Пока нет возможности строго объяснить такую концентрационную зависимость $\Phi(k)$, так как в общем случае, когда жидкость состоит из несимметричных молекул (толуол), и все три ее оси эллипсоида поляризуемости различны, $\Phi(k)$ имеет сложный вид. Однако для таких молекул как бензол угловая корреляция $\Phi(k)$ имеет вполне наглядную форму [13]:

$$\Phi(k) = \gamma^2\left[1 + \left\langle \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N_1}(3\cos^2\theta_{pq} - 1)\right\rangle\right] = \gamma^2 g_2, \quad (8)$$

где γ^2 – тензор анизотропии поляризуемости молекулы, θ_{pq} – угол между главными осями эллипсоидов поляризуемости двух соседних молекул. Из соотношения (8) видно, что, когда между молекулами нет преимущественных ориентаций, значение $\langle\cos^2\theta_{pq}\rangle = 1/3$ и $g_2 = 1$. Имеются два варианта модели структуры ближайшего окружения молекулы: 1) когда главные оси эллипсоидов поляризуемости соседних молекул имеют тенденцию к параллельной ориентации, тогда $g_2 > 1$ и с ростом температуры величина g_2 уменьшается; 2) когда главные оси эллипсоидов поляризуемости соседних молекул имеют тенденцию к перпендикулярной ориентации, тогда значение $g_2 < 1$ и с ростом температуры увеличивается. Подобная закономерность ($g_2 < 1$) сохраняется для углов θ_{pq} от ~54 до ~125°.

В работе [14] зависимость $\Phi(k)$ для жидкого бензола анализировалась в интервале 0–200°C. Немонотонное увеличение $\Phi(k)$ с ростом температуры было объяснено наличием в локальных структурах ортогональных бензольных контактов (OBzC) различного типа, подобных установленным в орторомбическом кристаллическом бензоле [15]. Это – не только идеальные ортогональные контакты (*T*-конфигурации), но и различные искаженные OBzC-контакты со смещением и поворотом бензольных циклов относительно друг друга. Модель локальной структуры жидкого бензола, предлагаемая на основе зависимости от температуры $\Phi(k)$, неплохо соответствует результатам компьютерного моделирования методом молекулярной динамики [16]. Однако жидкий толуол пока не исследовался ни численными, ни структурными (дифракционными) экспериментами. Для него анализ температурной зависимости $\Phi(k)$ проводился в предположении (так же, как и в случае C_6H_6), что локальные структуры и в жидком толуоле, и в его кристаллической фазе подобны. В кристаллическом толуоле [15] в основ-

ном существуют такие молекулярные контакты, когда плоскости фенильных колец наклонены друг к другу под углом 66.4° (ObBzC-контакты), но имеются и S-конфигурации (сэндвич).

Уменьшение функции угловых корреляций при небольших добавках бензола в толуол (до 0.05 мол. доли) свидетельствует о лабильных типах взаимных ориентаций молекул в жидком C_7H_8. На это же указывает тот факт, что функция $\Phi(k)$ чистого толуола значительно резче увеличивается с ростом температуры, чем $\Phi(k)$ бензола [17].

Нечувствительность $\Phi(k)$ к изменению концентрации бензола в интервале 0.05–0.5 мол. доли можно объяснить сосуществованием различных локальных структур, образованных на основе молекулярных контактов, специфичных для чистых компонентов (S-конфигурации, OBzC, ObBzC). Это предположение, кстати, соответствует интерпретации авторов [18] результатов исследования спектров поглощения димеров бензола, толуола, бензол–толуол в молекулярных пучках, полученных в сверхзвуковом потоке. Такую модель структуры растворов бензол–толуол, предлагаемую нами на основе анализа концентрационной зависимости функции угловых корреляций, можно рассматривать как стартовую в компьютерном моделировании этой системы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-32171а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Coumou D.J., Mackor E.L.* // Trans. Farad. Soc. 1964. V. 60. P. 1726, 2244.
2. *Балашова С.И., Арменская С.Е., Ланшина Л.В.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1970. № 4. С. 417.
3. *Qin A., Abdel-Azim A.A.-A., Cheng W., Munk P.* // Thermochimica Acta. 1991. V. 181. P. 237.
4. *Brown N.M.D., Maguire J.F., Swinton F.L.* // J. Chem. Thermodynamics. 1978. V. 10. P. 855.
5. *Tamura K., Ohomuro K., Murakami S.* // Ibid. 1983. V. 15. P. 859.
6. *Alcart E., Tardajos G., Diaz Pena M.* // J. Chem. Eng. Data. 1981. V. 26. P. 283.
7. *Шахпаронов М.И.* // Современные проблемы физической химии. 1970. Т. 5. С. 3.
8. *Ланшина Л.В., Сивакова С.И.* // Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 1219.
9. *Шахпаронов М.И.* Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1963. 278 с.
10. *Deul R., Rosenzweig S., Franck E.U.* // Ber. Bunsinges. Phys. Chem. 1991. B. 95. S. 515.
11. *Abdel-Azim A.A.-A., Munk P.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 3910.
12. *Digult R., Bonnet P., Borriol I.* // J. chim. phys. et phys. chim. biol. 1979. V. 76. P. 15.
13. *Келих С.* Молекулярная нелинейная оптика. М.: Наука, 1981. 562 с.
14. *Ланшина Л.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 657.
15. *Zorky P.M., Zorkaya O.N.* // Adv. Mol. Struct. Res. 1997. V. 3. P. 147.
16. *Cabaco M.I., Danten I., Besnard M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 6977.
17. *Ланшина Л.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1652.
18. *Law K.S., Schauer M., Bernstein E.R.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 4871.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2184–2189

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.2

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ АТОМНЫМ ОБЪЕМОМ, МЕЖАТОМНЫМ РАССТОЯНИЕМ И СТРУКТУРНЫМ ЧИСЛОМ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2000 г. А. М. Добротворский, Д. В. Широков

АООТ "ВНИИНефтехим", Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 02.08.99 г.

В связи с проблемой моделирования фазовых превращений исследована взаимосвязь между основными структурными параметрами кристаллических решеток простых веществ. Введено понятие структурного числа, которое является непрерывной функцией деформации решетки и в предельных случаях имеет те же значения, что и координационное число. Получено уравнение, связывающее структурное число с межатомным расстоянием и атомным объемом. Рассчитаны структурные числа для большинства кристаллических модификаций химических элементов. Показано, что структурное число несет многостороннюю информацию о строении кристаллической решетки и физических свойствах твердого тела.

Для решения ряда задач, связанных с моделированием фазовых превращений, расчетом структуры мелкодисперсных частиц и поверхностных фаз целесообразно использовать параметр, характеризующий кристаллическую структуру вещества, который по своему физическому смыслу был бы максимально близок к координационному числу, но вместе с тем являлся непрерывной функцией деформации решетки. Такой параметр наряду с межатомным расстоянием и атомным объемом может рассматриваться как вариационный при вычислении полной энергии системы, например, в приближении сильной связи или в рамках метода многоцентрового межатомного потенциала [1–3].

По ряду причин для данной цели не применимы принятые в кристаллохимии способы определения координационного числа как традиционный (K), так и по Франку и Касперу (K_{KF}) или варианты последнего, основанные на подсчете граней многогранников Дирихле [4–6]. Во всех этих случаях при однородных деформациях решетки координационное число изменяется скачкообразно, сохраняя постоянное значение в интервалах между скачками. Иначе говоря, в разных областях изменения параметров решетки проявляется либо повышенная "чувствительность" координационного числа к деформации, либо ее полное отсутствие.

В большей степени необходимым требованиям удовлетворяет эффективное координационное число (K_{ef}), величина которого включает вклады от нескольких координационных сфер атомов в решетке [7–9]. Однако его вычисление привязано к частному виду межатомного взаимодействия, определяющему относительные вклады атомных сфер, в силу чего однотипным решеткам разных химических элементов могут быть приписаны неодинаковые значения K_{ef}.

Поэтому, применительно к исследованию относительной стабильности и структурных превращений твердых фаз с ковалентной, металлической или промежуточной типами химических связей, наиболее обосновано использовать эффективное координационное число, видоизменив его, чтобы обойти указанные трудности. В настоящей работе предложен возможный подход к решению данной задачи.

Будем использовать для видоизмененного эффективного координационного числа обозначение K_S и назовем его *структурным числом*. Структурное число должно удовлетворять следующим условиям.

1) Значение K_S должно определяться только типом кристаллической решетки, иметь одно и то же значение для всех геометрически подобных решеток и быть непрерывной функцией любой деформации решетки.

2) Для двухатомных молекул ($K = 1$), линейных цепочек ($K = 2$), а также ГЦК- и ГПУ-решеток ($K = 12$) значение структурного числа должно совпадать с величинами K и K_{FK}. Для любой реальной решетки K_S не должно превосходить его значения для плотнейших упаковок.

3) Величина K_S должна характеризовать "эффективное" число соседей атома, с которыми он вступает в химическую связь (ковалентную или металлическую) и складываться из индивидуальных вкладов атомов окружения, которыми, в об-

щем случае, являются все остальные атомы решетки

$$K_S = \sum_i k_i. \quad (1)$$

4) Так как химическая связь обусловлена перекрыванием атомных орбиталей, предполагается, что для каждого из атомов, окружающего центральный, индивидуальный вклад в структурное число экспоненциально убывает как функция расстояния до центра

$$k_i \equiv k(\rho_i)C\exp(-\lambda\rho_i), \quad (2)$$

где $\rho_i = R_i/R_0$; R_0 – расстояние между ближайшими соседями; R_i – расстояние от i-ого атома решетки до центрального атома; C – константа, не зависящая от структуры кристалла.

5) Параметр λ предполагается слабо зависящим от структуры кристалла. В первом приближении он может быть представлен отрезком степенного ряда

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1(K_S - 1). \quad (3)$$

Данное условие, с физической точки зрения, отражает то, что межатомные взаимодействия в многоатомных системах не являются строго аддитивными. Отказ от него делает невозможным выполнение требования 2).

Принимая во внимание (1)–(3), приходим к уравнению, исходя из которого значение K_S может быть вычислено для любой решетки[1]:

$$K_S = \sum_i C\exp(-[\lambda_0 + \lambda_1(K_S - 1)]\rho_i). \quad (4)$$

Константы C, λ_0 и λ_1 этого уравнения определяются, исходя из условия 2). Применяя (4) к двухатомной молекуле, линейной цепочке и ГЦК-решетке, приходим к системе уравнений, решение которой дает следующий результат:

$$\lambda_0 = 4.06498, \quad \lambda_1 = \ln(1 + e^{-\lambda_0}) = 1.7018 \times 10^{-2}, \quad C = e^{(\lambda_0 + \lambda_1)}. \quad (5)$$

Найденные значения постоянных не противоречат предположению о слабой зависимости показателя λ от строения кристаллической решетки. Колебание его значения не превосходит 5%.

Зависимости $K_S(c/a)$ для ГПУ- и тетрагональной объемно-центрированной решеток (рис. 1, 2) показывают, как структурные числа соотносятся с координационными числами K и K_{FK}. Максимальное значение $K_S = 12$ в обоих случаях достигается при соотношениях решеточных постоянных, соответствующих плотнейшим упаковкам атомов: идеальной ГПУ ($c/a = 2\sqrt{2/3} = 1.6330$) и ГЦК ($c/a = \sqrt{2} = 1.4142$). Для обеих решеток из-за существенного вклада вторых координационных сфер

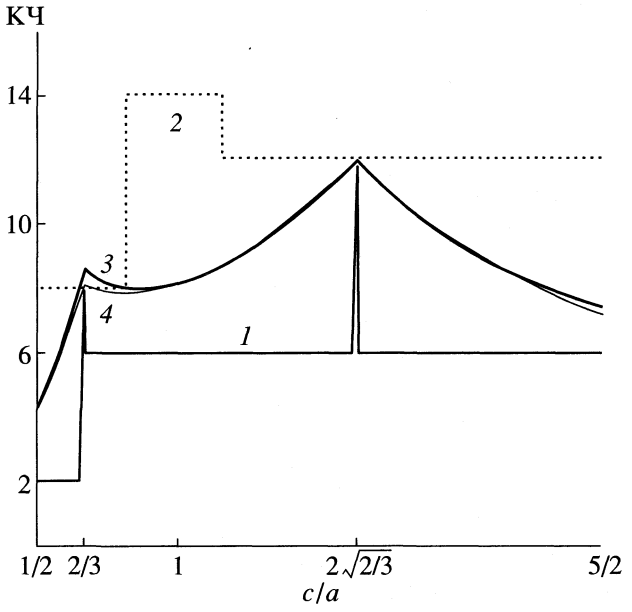


Рис. 1. Зависимости координационных чисел (КЧ) от отношения c/a для ГПУ-решетки: *1* – кристаллохимическое определение, *2* – определение по Франку–Касперу, *3* – K_S, *4* – K_{S2}.

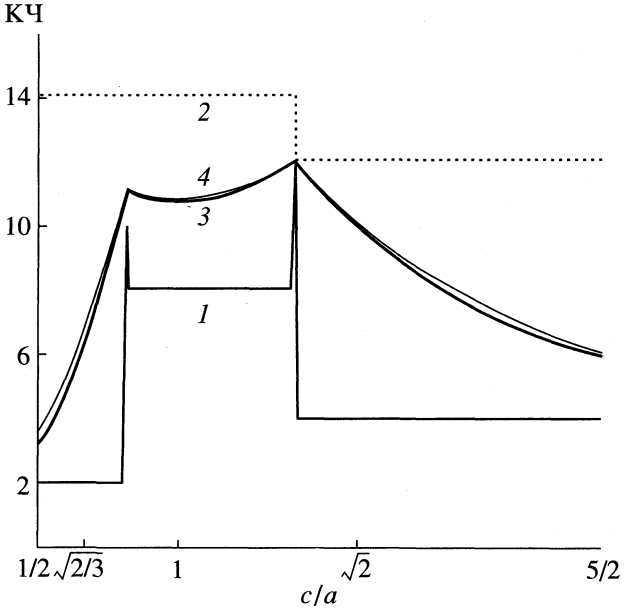


Рис. 2. Зависимости координационных чисел от отношения c/a для тетраэдрической объемно-центрированной решетки (обозначения те же, что на рис. 1).

[1] *Исключением являются решетки инертных газов. Вследствие отсутствия валентных химических взаимодействий между ближайшими атомами их структурным числам, в силу условия 4) следует приписать нулевое значение.*

Таблица 1. Параметры структурного уравнения

Вариант	K_c	λ	μ	c_1	c_2	c_3
подбор параметра λ						
1	0	2.872	0.447	8.234	21.119	16.137
2	1	2.681	0.447	12.600	26.449	16.749
3	2	2.617	0.447	16.326	30.272	17.010
подбор коэффициентов c_i						
4	0	2.872	–	134.385	–208.798	120.836
5	1	2.681	–	116.322	–173.175	112.258
6	2	2.617	–	30.258	–25.363	55.503

структурное число превышает кристаллохимическое и, как правило, не превосходит K_{FK}.

Функции $K_S(x)$ обеих решеток непрерывны, но имеют изломы в точках максимумов. Это связано со сменой пар атомов с кратчайшим межатомным расстоянием. Так, при растяжении тетрагональной объемно-центрированной решетки в точке $c/a = \sqrt{2}$ ближайшими к центральному становятся 4 атома, расположенные в проходящей через центр плоскости xy, вместо 8 атомов в вершинах тетрагональной ячейки.

Помимо максимумов функции $K_S(x)$ обеих решеток имеют по одному минимуму. В случае тетрагональной ячейки минимум при $c/a = 1$ соответствует ОЦК-решетке. В интервале $1 \le x \le \sqrt{2}$ зависимость $K_S(x)$ описывает изменение структурного числа при мартенситном фазовом превращении ОЦК ⟶ ГЦК (деформация Бейна).

Уравнение (4) позволят установить приближенную функциональную зависимость между атомным объемом, межатомным расстоянием и структурным числом кристалла. Для этого рассмотрим гипотетическое структурное превращение, заключающееся в постепенном освобождении узлов гранецентрированного кубического кристалла. В результате получим кристалл, построенный из отдельных плотноупакованных N-атомных кластеров. При $2 \le N \le 4$ все атомы "предельного" кластера имеют координационное число $K_c = N - 1$, а кратчайшее межатомное расстояние R_0 остается таким же, как в исходном кристалле.

В ГЦК-решетке с долей занятых узлов ν: объем, приходящийся на один атом, равен $\Omega(\nu) = \Omega_0/\nu$, объем N-атомного кластера – $\Omega_c(\nu) = N\Omega$, а его радиус – $r_c(\nu) = r_0(N/\nu)^{1/3}$, где $\Omega_0 = R_0^3/\sqrt{2}$ и $r_0 = 0.553R_0$ – соответственно атомный объем и атомный радиус в идеальном кристалле.

После освобождения части узлов внутри охватывающей предельный кластер сферы радиуса $R(\nu) = r_c(\nu) - \mu R_0$ (поправка $\mu R_0 = (1 - r_0/R_0)R_0$ учитывает собственный радиус атома) с большой вероятностью будут отсутствовать какие-либо атомы кроме атомов самого кластера, поскольку последние занимают ν-тую часть объема сферы. Считая, что вне этой сферы вакантные узлы ГЦК-решетки распределены случайным образом, пренебрегая зависимостью коэффициента λ от K_S и переходя в (4) от суммирования по координационным сферам к интегрированию по сферическим слоям, приходим к следующему выражению для структурного числа "разрыхленной" решетки:

$$K_S = \sum_i e^{-\lambda(1-\rho_i)} \simeq K_c + 4\pi\sqrt{2}\nu \int_{\rho_\nu}^{\infty} e^{\lambda(1-\rho)}\rho^2 d\rho, \qquad (6)$$

$$\rho_\nu = R(\nu)/R_0$$

или после выполнения интегрирования:

$$K_S = K_c + (4\pi\sqrt{2}\nu/\lambda^3) \times \times [(\lambda\rho_\nu)^2 + 2\lambda\rho_\nu + 2]e^{\lambda(1-\rho_\nu)}. \qquad (7)$$

Наконец, принимая во внимание, что $\nu = R_0^3/\sqrt{2}\,\Omega$, приходим к уравнению, связывающему структурное число с межатомным расстоянием и атомным объемом:

$$K_S = K_c + \left(\frac{c_1}{x} + \frac{c_2}{x^2} + \frac{c_3}{x^3}\right)e^{-\lambda\alpha x}, \qquad (8)$$

где

$$x = \Omega^{1/3}/R_0, \quad \alpha = [3(K_c + 1)/4\pi]^{1/3}, \qquad (9)$$

$$c_1 = c_0\alpha^2\lambda^{-1}, \quad c_2 = 2c_0\alpha\lambda^{-2}(1 + \lambda/\mu), \quad c_3 = c_0\lambda^{-3}(2 + 2\lambda\mu + \lambda^2\mu^2), \quad c_0 = 4\pi e^{\lambda(1-\mu)}. \qquad (10)$$

Для компенсации погрешности, внесенной переходом от суммирования к интегрированию в (6), параметры структурного уравнения могут быть откорректированы одним из двух способов.

Во-первых, для этого можно воспользоваться условием 2) в части, относящейся к плотнейшим упаковкам. Положив $K_S = 12$, $\nu = 1$, выбрав для K_c одно из возможных значений, вычислим параметр λ, разрешив относительно него уравнение (8).

Во-вторых, в качестве подгоночных параметров могут быть использованы коэффициенты c_1, c_2 и c_3. Их значения целесообразно подобрать так, чтобы рассчитанные по уравнению (8) структурные числа для всех кубических решеток Браве минимально отклонялись от полученных, исходя из основного определения. При этом в качестве параметра λ может быть выбрано одной из значений, полученных ранее.

Различные варианты параметров уравнения (8) приведены в табл. 1.

На рис. 3 приведены зависимости $K_{Si}(R_0^3/\Omega)$ (i – номер варианта по табл. 1). При $K_S > 4$ они близки к линейным функциям. Заметное различие между ними имеется только при малых структурных числах, когда определяющим является выбор предельного кластера. Предпочтение следует отдать моделям с наименьшим значениям K_c, так как они описывают более широкий круг кристаллических структур. Наилучшими, как показывают расчеты, являются системы параметров 2, 4 и 5.

На рис. 1, 2 приведены зависимости $K_{S2}(c/a)$ для ГПУ- и тетрагональной объемно-центрированной решеток (аналогичные зависимости для K_{S4} и K_{S5} практически совпадают с приведенными на рисунке). Точная и приближенная функции имеют близкие значения во всем интервале изменения аргумента. Это означает, что, наряду с основным определением (4), для приближенного вычисления структурных чисел может быть использовано уравнение (8). В последнем случае расчет не требует никаких структурных данных кроме межатомных расстояний и атомных объемов.

Структурные числа K_S, K_{S2}, K_{S4} и K_{S5} кристаллических модификаций химических элементов приведены в табл. 2. Для большинства элементов они лежат в диапазоне от 1.5 (для хлора) до 12 для ГЦК-металлов. В случае плотнейших атомных упаковок их значения, по определению, совпадают с координационным числом. Для остальных кристаллических структур они имеют дробные значения, характеризующие эффективное число ближайших соседей атома, взаимодействие с которыми определяет строение решетки и свойства вещества.

Структурные числа элементов основных групп периодической системы убывают от начала к концу периода (рис. 4). При этом для неметаллов первых трех периодов значения K_S близки к вытекающим из правила Юм-Розери, т.е. примерно равны $8 - n$, где n – число электронов в валентной оболочке атома. У тяжелых элементов эта закономерность проявляется менее отчетливо. В ряду кристаллов одного структурного типа, например, A7, A8 и A14, структурные числа растут по мере увеличения атомных номеров элементов и степени их металличности.

Кристаллические структуры ряда химических элементов имеют несколько неэквивалентных положений атомов. Для них в табл. 2 приведены усредненные структурные числа. Индивидуальные значения K_S для разных типов узлов в таких решетках колеблются в узких пределах. Например, для β-W атомы в двух неэквивалентных положениях имеют структурные числа 7.496 и 7.499. Наибольший разброс их значений, около 5%, у решеток бора, построенных из икосаэдрических

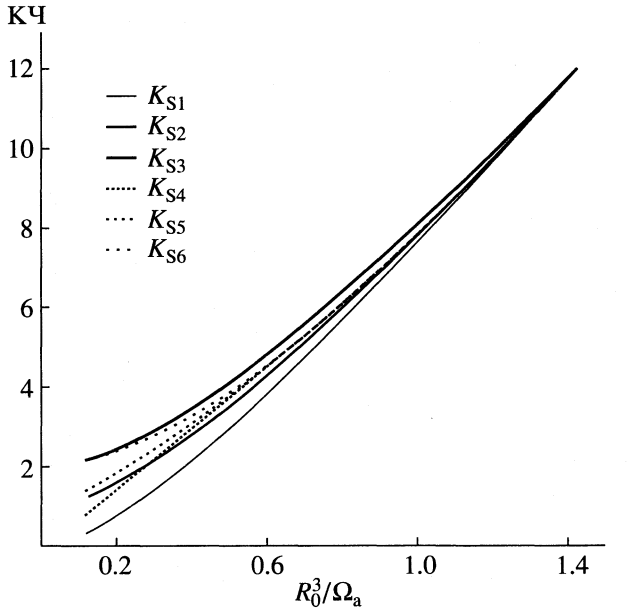


Рис. 3. Зависимости структурных чисел K_{Si} от атомного объема.

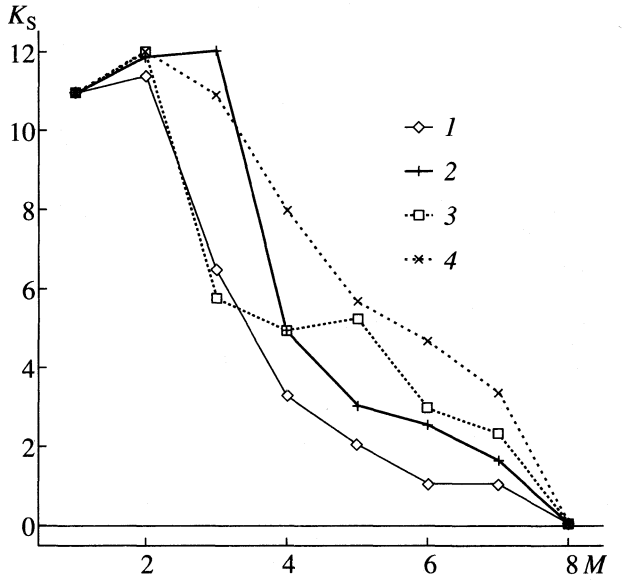


Рис. 4. Периодичность зависимости изменения структурного числа K_S (M – номер группы) для наиболее устойчивых модификаций элементов основных групп: *1* – 2-й, *2* – 3-й, *3* – 4-й, *4* – 5-й периоды.

фрагментов и обладающих наибольшим своеобразием строения среди всех элементов [10]. Максимальные значения K_S имеют в них атомы, обеспечивающие химическую связь между икосаэдрами.

Приближенные значения K_{Si} в большинстве случаев отличаются от точных не более чем на 5–7%. Исключение составляет легкие неметаллы: B, C (графит), P, S, Cl, для которых отклонение состав-

Таблица 2. Параметры кристаллических структур (структурный тип и число атомов в элементарной ячейке N) химических элементов

Элемент	Тип	N	Источник	Ω_a, Å^3	B_0, Å	K_S	K'_{S2}	K'_{S4}	K'_{S5}
Cu	A1[а]	4	[10, 11]	11.807	2.556	12.000	12.000	12.000	12.000
α-W	A2[а]	2	[10, 11]	15.849	2.741	10.720	10.816	10.751	10.755
Be	A3	2	[10, 11]	8.057	2.221	11.404	11.432	11.394	11.397
Mg	A3	2	[10, 11]	23.099	3.191	11.911	11.915	11.907	11.908
Zn	A3	2	[10, 11]	15.201	2.665	10.203	10.269	10.189	10.193
Cd	A3	2	[10, 11]	21.451	2.973	9.998	10.066	9.982	9.986
C	A4	8	[10, 11]	5.672	1.544	4.887	4.702	4.982	4.893
Si	A4	8	[10, 11]	19.993	2.350	4.887	4.702	4.982	4.893
Ge	A4	8	[10, 11]	22.641	2.450	4.887	4.702	4.982	4.893
α-Sn	A4	8	[10, 11]	33.219	2.784	4.887	4.702	4.982	4.893
Si	A5[б]	4	[10]	16.082	2.535	7.825	7.989	7.938	7.935
Ge	A5[б]	4	[10]	13.861	2.427	8.019	8.158	8.100	8.098
β-Sn	A5	4	[10]	27.044	3.022	7.908	8.061	8.007	8.005
γ-Mn	A6	4	[10]	12.681	2.593	11.559	11.585	11.556	11.558
In	A6	4	[10]	26.142	2.251	10.910	10.974	1.914	10.918
P	A7	2	[10]	14.553	2.130	4.619	4.825	5.004	5.003
As	A7	2	[10]	21.530	2.510	5.192	5.430	5.557	5.551
Sb	A7	2	[10]	30.199	2.870	5.613	5.857	5.947	5.939
Bi	A7	2	[10]	35.389	3.100	6.171	6.388	6.436	6.427
α-Se	A8	3	[10]	27.263	2.320	2.930	3.184	3.458	3.519
Te	A8	3	[10]	33.969	2.860	4.636	5.034	5.196	5.192
C	A9	4	[10]	8.797	1.421	3.253	2.270	2.479	2.649
P II	A10[б]	1	[10]	13.430	2.377	7.834	7.863	7.818	7.815
Sb II	A10[б]	1	[13]	13.430	2.377	7.834	7.863	7.818	7.815
Bi II	A10[б]	1	[13]	13.430	2.377	7.834	7.863	7.818	7.815
Hg	A10	1	[10]	23.137	2.993	9.317	9.402	9.316	9.319
β-Po	A10	1	[13]	36.605	2.359	8.140	8.202	8.142	8.141
Ga	A11	8	[13]	19.596	2.485	5.734	5.589	5.950	5.942
Cl	A14	8	[12]	28.864	1.980	1.599	1.920	2.041	2.289
Br	A14	8	[12]	32.768	2.270	2.300	2.471	2.711	2.848
I	A14	8	[12]	42.278	2.670	3.290	3.126	3.400	3.466
β-W	A15	8	[10]	16.003	2.520	7.498	7.863	7.818	7.815
S	A16	128	[10]	25.756	2.048	3.013	2.317	2.535	2.696
P	A17	8	[13]	15.075	1.546	2.582	4.109	4.345	4.359
α-Po	кубич.	1	[13]	37.427	3.345	7.834	7.863	7.818	7.815
B	тетрагон.	36	[13]	7.284	1.780	6.435	5.781	5.878	5.870

[а] То же структурное число имеет любой другой металл с решеткой данного типа.

[б] Фазы, существующие при высоких давлениях: Si – 200 кбар, Ge – 120 кбар [10]; P – 111 кбар, Sb – 50–85, Bi – 25 кбар [13].

ляет 10–25%, что обусловлено особенностями строения их кристаллических решеток. Все они построены из отдельных фрагментов: молекул, цепочек, слоев. Наличие ван-дер-ваальсовых зазоров между структурными фрагментами молекулярных кристаллов понижает точность применения уравнения (8).

Данные в табл. 2 указывают на наличие определенной взаимосвязи между структурными типами и значениями K_S. Эта взаимосвязь не являет-

ся однозначной, но позволяет сделать предположения о возможном строении кристаллической решетки химического элемента по значению структурного числа.

Следует также обратить внимание на наличие щели в области $6.5 < K_S < 7.5$. Ни одна из кристаллических модификаций химических элементов не обладает структурным числом, попадающим в этот интервал. При этом до щели располагаются решетки, типичные для неметаллов и металлоидов, а за щелью – решетки металлов.

Таким образом, структурное число является количественной характеристикой кристаллической структуры решетки, имеющей смысл эффективного числа ближайших соседей атома. Оно связано функциональной зависимостью с межатомным расстоянием и атомным объемом и является непрерывной функцией деформации решетки. Последнее позволяет использовать структурное число в качестве вариационного параметра в расчетах полной энергии или энергии связи многоатомных систем, что имеет существенное значение при исследовании относительной стабильности кристаллических фаз и моделировании фазовых превращений химических элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Finnis M.W., Sinclair J.E.* // Phil. Mag. A. 1984. V. 50. № 1. P. 45.
2. *Finnis M.W., Paxon A.T., Pettifor D.G. et al.* // Ibid. 1988. V. 58. № 1. P. 143–163.
3. *Dobrotvorskii A.M., Afanasjeva O.V.* // J. Phys.: Cond. Matt. 1993. V. 5. № 7. P. 8893.
4. *Frank F.C., Kasper J.S.* // Acta Cryst. 1958. V. 11. № 3. P. 184.
5. *Каспер Д.С.* // Теория фаз в сплавах. М.: ГНТИ лит. по черн. и цветн. металлургии, 1961. С. 320–337.
6. *Иваненко А.А., Блатов Е.А., Сережкин В.И.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 1. С. 1365.
7. *Tomanek D., Mukherjee S., Bennemann K.H.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 2. P. 665.
8. *Pastor G.M., Dorantes–Daliva J., Bennemann K.H.* // Chem. Phys. Letters. 1988. V. 14. № 5. P. 459.
9. *Zhao J.J., Han M., Wang G.H.* // Phys. Rev. B: Cond. Matt. 1993. V. 48. № 20. P. 15297.
10. *Нарай-Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: Изд-во Академии наук Венгрии, 1969. 504 с.
11. Физическое металловедение / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. Т. 1. М.: Металлургия, 1987. С. 447–484.
12. *Кребс Г.* Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Мир, 1971. 304 с.
13. *Григорович В.К.* Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988. 296 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2190–2194

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7

РАСЧЕТ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЕЛ ДЛЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ С ПАРНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВИДЕ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ЯМЫ

© 2000 г. Б. Г. Абросимов, В. В. Голубев, С. Н. Демин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 12.10.99 г.

Для тройной смеси с межмолекулярным потенциалом взаимодействия в виде прямоугольной ямы, с использованием точного аналитического выражения для функций распределения, $g_{ab}(r)$, представленной в виде ряда по плотности до второго порядка включительно в приближении Перкуса–Йевика, рассчитаны координационные числа в широкой области изменения входящих параметров (приведенная плотность, состав смеси, молекулярный размер). Лучшее согласие с расчетом Монте-Карло (МК) установлено в случае, когда в функции распределения берется член только первого порядка по плотности, что указывает на плохую сходимость майеровского разложения для исследуемых систем.

Термодинамические свойства жидкостей определяются их микроструктурой, характеризуемой функцией распределения (ФР). В настоящее время законченной теории растворов нет, что связано как с математическими трудностями, так и с отсутствием достаточно надежных экспериментальных данных о характере межчастичного взаимодействия, особенно в растворах. Поэтому различные методы (решение интегральных уравнений, теория возмущений, вириальные разложения и методы численного моделирования Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД) с различным успехом применяются с целью изучения микроскопической картины. Не теряет своей актуальности изучение различного рода точно решаемых систем, хорошее понимание которых облегчает построение термодинамических моделей уравнений состояния, правил смешения и выражений для коэффициентов активности реальных систем.

Настоящая работа посвящена вопросу применимости майеровского разложения для ФР к изучению свойств многокомпонентных систем на примере трехкомпонентной смеси, межмолекулярные потенциалы в которой описываются потенциалом прямоугольной ямы переменной ширины.

Для чистых систем с аналогичным потенциалом взаимодействия рядом авторов получены точные аналитические результаты [1–12], а также данные на основе прямого машинного эксперимента [13–16]. Многокомпонентные же системы изучены очень мало, однако, именно эти системы важны в практике. В этой работе ФР будут рассчитываться в приближении Перкуса–Йевика (ПЙ), так как, согласно [5], оно наилучшим образом соответствует точным результатам в широкой области температур.

Согласно выбранной модели, потенциальная энергия $U_{ij}(r)$ между двумя молекулами сортов i и j на расстоянии r имеет следующий вид:

$$U_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_{ij}, \\ -\varepsilon_{ij} & \sigma_{ij} \le r \le k_{ij}\sigma_{ij}, \\ 0 & r > k_{ij}, \end{cases} \qquad (1)$$

где ε_{ij} – глубина потенциальной ямы, k_{ij} – параметр, характеризующий ее ширину. Диаметр сфер σ_{ij} и глубина ямы ε_{ij} рассчитывались по формулам

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2, \qquad (2)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}. \qquad (3)$$

Согласно (1), радиус обрезания координационной оболочки равен k_{ij}.

Внутренняя энергия для исследуемых смесей записывается через ФР следующим образом:

$$E = 2\pi V \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \int_0^\infty U_{ij}(r) g_{ij}(r) r^2 dr, \qquad (4)$$

а координационные числа Z_{ij} определяются выражением

$$Z_{ij} = 4\pi\rho_i \int_{\sigma_{ij}}^{k_{ij}\sigma_{ij}} g_{ij}(r) r^2 dr. \quad (5)$$

Из (4) и (5) следует, что

$$E = -\sum_i N_i \sum_j Z_{ij}\varepsilon_{ij}/2, \quad (6)$$

для фактора сжимаемости исследуемых смесей формула имеет вид:

$$P/\rho kT = 1 + \frac{2\pi}{3\rho}\sum_i\sum_j \rho_i\rho_j\sigma_{ij}^3\{g_{ij}(\sigma_{ij}^+) + [1 - \exp(\varepsilon_{ij}/kT)]g_{ij}(k_{ij}\sigma_{ij}^+)k_{ij}^3\}. \quad (7)$$

Из (6) видно насколько важен расчет Z_{ij} смесей с межмолекулярным потенциалом взаимодействия в виде прямоугольной ямы.

В формулу (5) ФР подставлялась в следующем виде:

$$g_{ab}(r) = \exp(-U_{ab}(r)/kT)(1 + g_{ab}^{(1)}(r) + g_{ab}^{(2)}(r) + \ldots), \quad (8)$$

$$g_{ab}^{(1)}(r) = \sum_c \rho_c \int_V f_{ab}(r_{13}) f_{bc}(r_{32}) dr_3, \quad (9)$$

$$g_{ab}^{(2)}(r) = C_{ab}^{(3)}(r) + C_{ab}^{(4)}(r) + C_{ba}^{(4)}(r), \quad (10)$$

$$C_{ab}^{(3)}(r) = \sum_{c,d} \rho_c\rho_d \iint_{VV} f_{ac}(r_{13}) f_{cd}(r_{34}) f_{db}(r_{42}) dr_3 dr_4, \quad (11)$$

$$C_{ab}^{(4)}(r) = \sum_{c,d} \rho_c\rho_d \iint_{VV} f_{ac}(r_{13}) f_{cd}(r_{34}) f_{db}(r_{42}) f_{cb}(r_{32}) dr_3 dr_4, \quad (12)$$

$f_{ab}(r)$ – майеровские функции, $\rho_i = N_i/V$.

Формулу для расчета $g_{ab}^{(1)}(r)$ можно найти в работах [10–12], $g_{ab}^{(2)}(r)$ – мы приводить не будем вследствие ее громоздкого вида, отметим только, что для получения аналитических выражений (9) и (10) использовались методы, развитые в работах [1–8]. Для примера приведем выражение для расчета $C_{ab}^{(3)}(r)$:

$$C_{ab}^{(3)}(r) = \frac{8\pi^3}{r^{1/2}}\sum_{c,d}\rho_c\rho_d\{-(\lambda_{ac}\lambda_{cd}\lambda_{db})^{3/2}(1+f_{ac})\times$$
$$\times(1+f_{cd})(1+f_{db})W^3_{3/2,3/2,3/2,1/2}(\lambda_{ac},\lambda_{cd},\lambda_{db},r) +$$
$$+(\lambda_{ac}k_{ac}\lambda_{cd}\lambda_{db})^{3/2}f_{ac}(1+f_{cd})(1+f_{db})\times$$
$$\times W^3_{3/2,3/2,3/2,1/2}(\lambda_{ac}k_{ac},\lambda_{cd},\lambda_{db},r) +$$
$$+(\lambda_{ac}\lambda_{cd}k_{cd}\lambda_{db})^{3/2}(1+f_{ac})f_{cd}(1+f_{ab})\times$$
$$\times W^3_{3/2,3/2,3/2,1/2}(\lambda_{ac},\lambda_{cd}k_{cd},\lambda_{db},r) -$$
$$-(\lambda_{ac}k_{ac}\lambda_{cd}k_{cd}\lambda_{db})^{3/2}f_{ac}f_{cd}(1+f_{db})\times$$
$$\times W^3_{3/2,3/2,3/2,1/2}(\lambda_{ac}k_{ac},\lambda_{cd}k_{cd},\lambda_{db},r) +$$
$$+(\lambda_{ac}\lambda_{cd}\lambda_{db}k_{db})^{3/2}(1+f_{ac})(1+f_{cd})f_{db}\times$$
$$\times W^3_{3/2,3/2,3/2,1/2}(\lambda_{ac},\lambda_{cd},\lambda_{db}k_{db},r) -$$
$$-(\lambda_{ac}k_{ac}\lambda_{cd}\lambda_{db}k_{db})^{3/2}f_{ac}(1+f_{cd})f_{db}\times$$
$$\times W^3_{3/2,3/2,3/2,1/2}(\lambda_{ac}k_{ac},\lambda_{cd},\lambda_{db}k_{db},r) -$$
$$-(\lambda_{ac}\lambda_{cd}k_{cd}\lambda_{db}k_{db})^{3/2}(1+f_{ac})f_{cd}f_{db}\times$$
$$\times W^3_{3/2,3/2,3/2,1/2}(\lambda_{ac},\lambda_{cd}k_{cd},\lambda_{db}k_{db},r) +$$
$$+(\lambda_{ac}k_{ac}\lambda_{cd}k_{cd}\lambda_{db}k_{db})^{3/2}f_{ac}f_{cd}f_{db}\times$$
$$\times W^3_{3/2,3/2,3/2,1/2}(\lambda_{ac}k_{ac},\lambda_{cd}k_{cd},\lambda_{db}k_{db},r)\}.$$

Здесь $\lambda_{ab} = \sigma_{ab}/\sigma$, где за σ может быть выбран любой из диаметров твердосферной сердцевины молекул смеси, а функции W определяются выражением

$$W^{\lambda}_{\mu_1,\mu_2,\ldots,\mu_n}(a_1,a_2,\ldots,a_n) = \int_0^\infty J_{\mu_1}(a_1t)J_{\mu_2}(a_2t)\ldots J_{\mu_n}(a_nt)t^{-\lambda}dt,$$

где $J_\mu(x)$ – функции Бесселя.

Результаты расчета Z_{ij} по формуле (6) приведены в табл. 1, 2, где проведено сравнение с расчетом МК [17]. Ширина потенциальных ям бралась одинаковой и равной $k_{ij} = 1.5$. Из табл. 1, 2 видно, что отклонение от рассчитанных методом МК значений растет с увеличением плотности, а также с увеличением отношения размеров частиц. Особенно это заметно на примере больших частиц. И хотя большие частицы имеют тенденцию к

Таблица 1. Координационные числа Z_{ij} для тройной смеси с потенциалом прямоугольной ямы ($\sigma_{22}/\sigma_{11} = 1.5$)

i	$\sigma_{33}/\sigma_{11} = 1.5$			$\sigma_{33}/\sigma_{11} = 2.0$			$\sigma_{33}/\sigma_{11} = 2.5$		
	$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$	$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$	$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$
					$\rho = 0.05$				
1	0.055	0.140	0.139	0.033	0.084	0.143	0.019	0.050	0.135
	0.058	0.141	0.141	0.034	0.083	0.144	0.021	0.050	0.137
	0.058	0.141	0.141	0.034	0.084	0.145	0.021	0.050	0.138
2	0.242	0.565	0.581	0.145	0.334	0.550	0.086	0.197	0.485
	0.243	0.589	0.589	0.144	0.345	0.550	0.086	0.206	0.490
	0.244	0.603	0.603	0.144	0.353	0.564	0.087	0.211	0.504
3	0.304	0.734	0.718	0.312	0.695	1.006	0.295	0.613	1.185
	0.306	0.743	0.743	0.313	0.693	1.039	0.298	0.618	1.213
	0.308	0.761	0.761	0.315	0.711	1.071	0.301	0.635	1.258
					$\rho = 0.3$				
1	0.319	0.733	0.736	0.205	0.470	0.780	0.126	0.314	0.794
	0.357	0.896	0.896	0.222	0.559	0.958	0.139	0.354	0.957
	0.359	1.013	1.013	0.230	0.656	1.160	0.151	0.435	1.225
2	1.266	2.507	2.571	0.811	1.816	2.627	0.542	1.204	2.437
	1.547	4.942	4.452	0.964	2.681	4.312	0.610	1.644	3.931
	1.748	7.523	7.523	1.131	4.286	7.343	0.749	2.617	6.819
3	1.606	3.247	3.188	1.703	3.318	4.321	1.733	3.079	4.961
	1.951	5.729	5.729	2.086	5.439	8.259	2.083	4.958	9.897
	2.205	9.489	9.489	2.524	9.262	15.165	2.667	8.601	19.433
					$\rho = 0.6$				
1	0.628	1.364	1.352	0.388	0.798	1.439	0.248	0.541	1.399
	0.733	1.917	1.917	0.480	1.259	2.148	0.317	0.835	2.239
	0.750	2.852	2.852	0.550	2.036	3.753	0.407	1.478	4.386
2	2.355	3.826	3.846	1.378	2.583	3.767	0.935	1.718	3.526
	3.307	11.499	11.499	2.172	6.826	11.056	1.441	4.261	10.238
	4.921	35.344	35.344	3.513	19.669	35.301	2.551	12.046	33.342
3	2.950	4.858	4.885	3.140	4.758	6.358	3.053	4.454	7.443
	4.172	14.505	14.505	4.675	13.946	21.379	4.873	12.913	26.073
	6.207	44.581	44.581	8.178	44.358	76.626	9.546	42.057	102.36

Примечание. Состав: $x_1 = 0.204$, $x_2 = 0.352$. $x_3 = 0.444$, приведенная температура $T^* = 2.0$, энергии взаимодействия $E_2 = E_3 = 2.0$. В первых строках (для каждого значения i) приведены данные [17], во вторых – координационные числа, рассчитанные с ФР, учитывающей вклад первого порядка по плотности, в третьей строке – с учетом вкладов первого и второго порядков по плотности; $\rho = \sum_i \rho_i \sigma_{ii}^3$, $x_i = N_i/N$, $\lambda_{ij} = \sigma_{ij}/\sigma_{11}$, $\rho_i = \rho x_i/(x_1 + x_2\lambda_{22}^3 + x_3\lambda_{33}^3)\sigma_{11}^3$, $T^* = k_B T/\varepsilon_{11}$, $E_2 = \varepsilon_{22}/\varepsilon_{11}$, $E_3 = \varepsilon_{33}/\varepsilon_{11}$.

образованию кластеров, все же числа Z_{23} и Z_{33} явно завышены. Однако следует отметить, что расчет, проведенный с ФР, в которой учтен лишь первый порядок по плотности, значительно лучше во всей области рассматриваемых плотностей. Этот результат подтверждает вывод авторов [18] о том, что сходимость вириальных разложений для потенциала (1) плохая, и для получения точного результата необходим учет членов следующих порядков. Тем не менее видно, что для приближенных оценок и построения аппроксимационных формул можно использовать $g_{ab}(r)$ с учетом лишь первого порядка по ρ. При расчетах функции $g_{33}(r)$ с учетом $g_{33}^{(1)}(r)$ и с $g_{33}^{(1)}(r) + g_{33}^{(2)}(r)$ получено значительное различие контактных значений этих функций, что непременно отразится на расчете

Таблица 2. Координационные числа (Z_{ij}) для тройной смеси с потенциалом прямоугольной ямы $\sigma_{22}/\sigma_{11} = 1.5$, $\sigma_{33}/\sigma_{11} = 2.0$

i	$x_1 = 0.334, x_2 = 0.333, x_3 = 0.333$			$x_1 = 0.296, x_2 = 0.602, x_3 = 0.102$		
	$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$	$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$
			$\rho = 0.05$			
1	0.064	0.161	0.282	0.074	0.184	0.320
	0.067	0.163	0.281	0.078	0.188	0.325
	0.067	0.164	0.283	0.078	0.189	0.327
2	0.161	0.379	0.622	0.374	0.898	1.482
	0.163	0.390	0.622	0.383	0.924	1.478
	0.163	0.398	0.637	0.384	0.944	1.518
3	0.282	0.622	0.909	0.110	0.251	0.330
	0.281	0.622	0.932	0.112	0.250	0.377
	0.282	0.637	0.959	0.113	0.257	0.390
			$\rho = 0.3$			
1	0.398	0.892	1.523	0.434	1.019	1.676
	0.430	1.079	0.851	0.485	1.213	2.088
	0.443	1.242	2.159	0.491	1.372	2.464
2	0.892	1.713	2.776	2.071	3.974	6.107
	1.076	2.992	4.822	2.466	7.063	11.575
	1.238	4.655	8.001	2.791	11.267	20.129
3	1.523	2.776	3.628	0.576	1.074	1.205
	1.846	4.822	7.345	0.720	1.961	3.051
	2.188	8.001	13.155	0.849	3.411	5.853
			$\rho = 0.6$			
1	0.754	1.655	2.752	0.910	1.851	3.020
	0.924	2.402	4.094	1.011	2.625	4.506
	1.024	3.700	6.845	1.060	3.901	7.512
2	1.655	2.775	4.209	3.760	6.297	9.076
	2.395	7.544	12.262	5.338	17.765	29.646
	3.689	20.849	37.699	7.933	51.396	98.079
3	2.752	4.209	5.599	1.066	1.536	2.056
	4.082	12.262	18.895	1.553	5.023	7.994
	6.824	37.699	65.374	2.589	16.618	30.407

Примечание. См. табл. 1.

фактора сжимаемости по (7). При сравнении радиальной функции $g_2(r)$ и $g_{33}(r)$ одно- и трехкомпонентной систем видно различие контактных значений, что объясняется наличием в смеси шаров разного диаметра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Katsura S.* // Phys. Rev. 1959. V. 115. № 6. P. 1417.
2. *Barbor J.A.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 10. P. 2558.
3. *Hauge E.H.* // Ibid. 1963. V. 39. № 2. P. 389.
4. *Katsura S.* // Ibid. 1963. V. 39. № 8. P. 2068.
5. *McQuarrie D.A.* // Ibid. 1964. V. 40. № 12. P. 3456.
6. *Kilpatrick J.E., Katsura S.* // Ibid. 1966. V. 45. № 6. P. 1866.
7. *Katsura S.* // Ibid. 1969. V. 50. № 8. P. 3579.
8. *Satoh H., Tanaka M., Katsura S.* // Mol. Phys. 1984. V. 53. № 5. P. 1195.
9. *Sevick E.M., Moonson P.A.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 4. P. 3070.

10. *Демин С.Н., Абросимов Б.Г., Голубев В.В.* Термодинамика системы с потенциалом прямоугольной ямы варьируемой ширины. IV. Функция распределения. Свободная энергия. Давление $1 < k < 2$. М., 1992. 33 с. – Деп. в ВИНИТИ 01.12.92, № 3402-В92.
11. *Демин С.Н., Абросимов Б.Г., Голубев В.В.* Термодинамика системы с потенциалом прямоугольной ямы варьируемой ширины. I. Функция распределения. Свободная энергия. Давление $2 < k < 3$. М., 1992. 29 с. – Деп. в ВИНИТИ 01.12.92, № 3401-И92.
12. *Демин С.Н., Абросимов Б.Г., Голубев В.В.* Термодинамика системы с потенциалом прямоугольной ямы варьируемой ширины. III. Свободная энергия многокомпонентной системы в первом порядке по плотности. М., 1992. 11 с. – Деп. в ВИНИТИ 13.03.92, № Т. 868-И92.
13. *Rotenberg A.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 1198.
14. *Alder B.J., Young D.A., Mark M.A.* // Ibid. 1972. V. 56. P. 3013.
15. *Rosenfeld Y., Thieberger R.* // Ibid. 1975. V. 63. P. 1875.
16. *Henderson D., Madden W.G., Fitts D.D.* // Fluid Phase Equilibria. 1976. V. 64. P. 5026.
17. *Hong Wang, Wenchuan Wang* // Ibid. 1990. V. 60. № 1–2. P. 11.
18. *Barker J.A., Henderson D.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 45. № 12. P. 3959.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2195–2202

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:676.082

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОФАЗНЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

© 2000 г. Н. А. Макаревич*, Н. И. Афанасьев**, Г. М. Телышева***, Ю. Б. Монаков****

*Национальная академия наук Беларуси, Институт общей и неорганической химии, Минск

**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт экологических проблем Севера, Архангельск

***Латвийский государственный институт химии древесины, Рига

****Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии, Уфа

Поступила в редакцию 05.05.98 г.

В методе констант Роршнайдера–Мак-Рейнольдса, используемом в газовой хроматографии для оценки полярности и избирательности неподвижных фаз, исключены стандартная неподвижная неполярная фаза и стандартный набор парафиновых углеводородов и предложена методика разделения дисперсионной и полярной (специфической) составляющих в экспериментально получаемых дифференциальных теплотах адсорбции полярных органических молекулярных тестов на исследуемых поверхностях. Проведена количественная оценка электроно-, протонодонорной и акцепторной способности поверхности порошкообразных лигносульфонатов (LS) различного молекулярного и катионного состава. Установлена корреляция дифференциальных специфических теплот адсорбции со значениями донорных и акцепторных чисел молекул тест-адсорбатов (бензола, диэтилового эфира, нитрометана, метилэтилкетона, пиридина, этанола) на поверхностях LS. Выявлены зависимости специфических и неспецифических дифференциальных теплот адсорбции от электронной поляризуемости однозарядных катионов поверхности и молекулярной массы LS. Сделан вывод о преимущественно электроноакцепторной способности поверхности исследуемых лигносульфонатов.

Лигносульфонаты (LS) являются водорастворимыми производными лигнина. Специфика разнообразного применения LS [1, 2] требует знания донорно-акцепторных свойств этих соединений. Твердофазные (порошкообразные) технические лигносульфонаты (LST) и фракционированные по молекулярной массе лигносульфонаты (LF) обладают достаточно развитой и однородной по химической природе поверхностью. Это послужило одним из необходимых условий для исследования природы их поверхностей адсорбционным методом с участием молекулярных тест-адсорбатов (типичных доноров или акцепторов протонов или электронов). Знание донорно-акцепторных свойств LS позволяет более обоснованно судить о механизме их действия, а, следовательно, и более целенаправленно менять свойства этих соединений в соответствии с конкретными задачами.

Цель данной работы – исследование полярных, в частности, донорно-акцепторных свойств поверхности твердофазных LST и LF модифицированным методом констант Роршнайдера–Мак-Рейнольдса.

В исследовании природы твердых поверхностей и неподвижных жидких фаз широко используются методы молекулярных тестов (зондов). Как правило, в качестве тестов выбирают молекулы растворителей с надежно найденными физико-химическими константами. В координационной теории растворителей [3–6] растворители условно делят на донорные (ДПЭ–донор пары электронов) и акцепторные (АПЭ–акцептор пары электронов) в зависимости от доминирующего в молекуле реакционного центра. При этом учитывается, что в молекулах растворителя одновременно присутствуют нуклеофильные и электрофильные центры, которые могут вступать в реакции в зависимости от свойств взаимодействующих с ними частиц.

В ДПЭ-растворителях реакционными центрами являются π-доноры электронов, обладающие одной или несколькими несвязывающими парами электронов. Нуклеофильные центры обычно сосредотачиваются на O-, N- и S-атомах. К группе ДПЭ-растворителей относятся вода, спирты, эфиры, кетоны, амины, тиоэфиры и др. Эта группа растворителей имеет большую склонность к взаимодействию с центрами координационно-ненасыщенного характера, способными к присоединению нуклеофильных частиц.

Группу АПЭ-растворителей составляют протонные растворители. Объединяет эти растворители атом водорода, обеспечивающий возможность образования водородных мостиков с основными электроотрицательными центрами. Протонные растворители обладают свойством АПЭ.

Растворяющая и сольватирующая способности растворителя – результат действия различных

Таблица 1. Результаты газохроматографического определения теплот адсорбции (q, кДж/моль)

Адсорбат	Адсорбент									Физические константы		
	LSH	$LSNH_4$	LSK	LSNa	LSL	LST	LF1	LF2	LF3	α, Å^3	*DN*	*AN*
Пентан	13.0	11.7	12.2	11.1	10.1	13.6	11.6	11.8	12.7	10.0		
Гексан	14.3	12.9	13.4	12.2	10.9	14.7	12.4	12.9	13.9	11.9		
Гептан	15.7	14.1	14.7	13.4	12.0	15.9	13.1	13.9	15.1	13.7		
Бензол	38.1	25.4	25.5	29.8	36.8	41.9	37.4	38.7	38.5	10.4	0.1	8.2
Диэтиловый эфир	34.2	23.7	23.0	25.4	33.6	38.8	31.1	33.4	34.5	10.0	19.2	3.9
Этанол	44.2	28.1	29.9	36.0	45.8	43.3	38.0	40.3	42.5	5.6	23.5	37.1
Метилэтилкетон	31.5	21.7	22.8	28.0	31.2	33.4	29.9	33.2	34.1	6.9	19.0	10.9
Нитрометан	43.7	27.8	32.2	33.9	42.7	43.4	40.5	42.3	45.2	7.2	2.7	20.5
Пиридин	40.9	28.5	30.8	35.9	43.2	40.3	36.8	40.0	42.6	11.1	33.1	14.2

типов межмолекулярных взаимодействий: электростатическое взаимодействие постоянных и индуцированных диполей, дисперсионные взаимодействия, а для протонных растворителей – водородные связи. Для оценки координирующих свойств растворителей Гутманом [6] были получены эмпирические характеристики – донорные числа *DN* как мера донорной способности и акцепторные числа *AN* как мера акцепторной способности растворителя. Числа *DN* растворителей определены калориметрическим методом по энтальпии реакции взаимодействия с сильным электрофилом–пентахлоридом сурьмы в разбавленном растворе1,2-дихлорэтана. Числа *AN* растворителей определены по энергии химического сдвига ядерного магнитного резонанса атомов ^{31}P в их реакции с сильным нуклеофилом триэтилфосфиноксидом $(C_2H_5)_3PO$. Так как каждый из растворителей в зависимости от свойств системы может проявлять как нуклеофильные, так и электрофильные свойства, то их поведение характеризуют парой чисел *DN* и *AN* [4, 5].

В настоящей работе в качестве молекулярных тестов как индикаторов на электро- и нуклеофильные центры поверхности порошкообразных лигносульфонатов выбраны четыре органических растворителя с заметно различающимися значениями *DN* и *AN* (табл. 1): диэтиловый эфир (det) – преимущественно донор электронов и этанол (et) – преимущественно донор протонов, нитрометан (nm) – преимущественно акцептор электронов и пиридин (py) – преимущественно акцептор протонов, а пятый – метилэтилкетон (mk)-индикатор на ориентационные взаимодействия. Аналогичные растворители за исключением диэтилового эфира (вместо которого используется бензол) применяют в известном методе констант Роршнейдера–Мак-Рейнольдса [7, 8], широко используемом в газовой хроматографии для оценки избирательности и полярности неподвижных фаз [9–12].

В отличие от [7, 8] в настоящей работе использована классификация межмолекулярных взаимодействий, предложенная Киселевым [13], и для оценки полярности неподвижной фазы выделена дисперсионная составляющая (неспецифические взаимодействия компонентов адсорбционного слоя) как характеристика, непосредственно связанная с электронной поляризуемостью (α) молекул адсорбата. В нашем исследовании начальные изостерические теплоты адсорбции полярных (диэтиловый эфир, этанол, метилэтилкетон, нитрометан, пиридин) и неполярных (пентан, гексан, гептан) молекул сравнивали при известной для каждого полярного адсорбата электронной поляризуемости. Для этого строили зависимости энтальпий адсорбции молекул парафиновых углеводородов на исследуемых поверхностях не от числа углеродных атомов в парафиновых углеводородах (как это принято в литературе), а от значений статической электронной поляризуемости этих молекул:

$$q^{ns} = q_0^{ns} + k\alpha, \qquad (1)$$

где q^{ns} – начальная дифференциальная изостерическая теплота адсорбции; q_0^{ns} – начальная дифференциальная изостерическая теплота адсорбции, отнесенная к нулевой поляризуемости; k – инкремент теплоты адсорбции неспецифических (дисперсионных) взаимодействий q^{ns} на единицу поляризуемости. Индекс "ns" относится к парафиновому углеводороду и означает "неспецифические взаимодействия".

Таким образом, получив начальные дифференциальные изостерические теплоты адсорбции q каждого полярного молекулярного теста на твердой поверхности исследуемого образца на зависимости $q_0^{ns}(\alpha)$ по (1) при значении, равным значению α полярного молекулярного теста, например, этанола, находили неспецифическую начальную дифференциальную теплоту адсорбции

теперь уже гипотетического парафинового углеводорода. Далее простым вычитанием q^{ns} гипотетического углеводорода из q полярного адсорбата находили специфическую составляющую начальной дифференциальной теплоты адсорбции q^s полярного адсорбата.

В методе констант Роршнайдера–Мак-Рейнольдса вводится понятие "полярности" неподвижной жидкой фазы, которая используется в газожидкостной хроматографии в качестве активного разделяющего агента для смесей летучих компонентов. При этом "полярности" дают более десятка определений [9–11]. Будем придерживаться следующих определений и классификаций:

– полярность – термодинамическая характеристика подвижных и неподвижных фаз;

– количественной мерой полярности является потенциальная энергия межчастичных взаимодействий, от которой зависят термодинамические параметры – мольная энергия Гиббса и мольная энтальпия;

– полярность среды определяется суммой энергий взаимодействия постоянных и индуцированных дипольных моментов и энергии переноса (перераспределения) заряда между звеньями молекул;

– неспецифические межчастичные взаимодействия определяются только дисперсионной составляющей энергии и непосредственно связаны с поляризуемостью молекул и их фрагментов;

– специфические межчастичные взаимодействия складываются из энергии, вызванной электростатическим ориентационным, электростатическим индукционным (частично) и донорно-акцепторными вкладами, а также водородной связью;

– полярность и специфичность – понятия идентичные.

Отсюда следует, что наиболее объективной характеристикой полярности твердой и жидкой неподвижной фаз могут служить специфическая мольная энергия адсорбции (растворения) Гиббса и специфическая мольная энтальпия адсорбции (растворения) полярных молекул веществ с соответствующими физико-химическими константами. Для характеристики активных центров твердой поверхности LS мы предпочли начальные дифференциальные теплоты адсорбции молекулярных тестов и при этом акцентировали внимание на донорно-акцепторных свойствах поверхности.

При вычитании из экспериментально получаемой теплоты адсорбции молекулярного теста ее дисперсионной составляющей как бы "ужесточается" само понятие "специфическая теплота адсорбции", и, тем самым, с наилучшим приближением оценивается сумма энергий взаимодействия постоянных и индуцированных дипольных моментов молекул в адсорбционном слое и энергии переноса (перераспределения) заряда между звеньями молекул адсорбата и поверхности, которые и определяют специфичность последней.

Таким образом, из метода Роршнайдера–Мак-Рейнольдса нами взята идея использования набора молекулярных тестов с ярко выраженными донорно-акцепторными свойствами. При этом в расчетах электронодонорной и электроноакцепторной способности поверхностей бензол был заменен на диэтиловый эфир вследствие низких значений чисел *DN* и *AN* первого.

Анализ данных [7–12] показывает, что в методе констант Роршнайдера–Мак-Рейнольдса количественной характеристикой "полярности" неподвижной фазы служит разность индексов удерживания молекулярного теста и *н*-углеводорода [14], пропорциональная стандартной мольной энергии растворения Гиббса

$$\Delta I = I_x - I_s = \\ = b[(\Delta G_x - \Delta G_c)/\Delta G_{CH_2} - (\Delta G_x^s - \Delta G_c^s)/\Delta G_{CH_2}^s], \quad (2)$$

где I_x и I_s – соответственно индексы Ковача [14] для исследуемой и стандартной неполярной (сквалан) неподвижных фаз; b – коэффициент избирательности полярной неподвижной фазы (для полярной фазы его принимают равным 100, для неполярной – 0); ΔG_x и ΔG_c – изменение стандартной мольной энергии растворения Гиббса соответственно молекулярного теста и *н*-углеводорода в исследуемой неподвижной фазе; ΔG_x^s и ΔG_c^s – то же, но в фазе сравнения; ΔG_{CH_2} и $\Delta G_{CH_2}^s$ – инкременты стандартной мольной энергии растворения Гиббса метиленовой группировки на исследуемой фазе и фазе сравнения.

В нашем варианте метода, близкого к методу констант Роршнайдера–Мак-Ренольдса, при исследовании свойств твердой поверхности исключены неполярная фаза сравнения и набор стандартных парафиновых углеводородов, а, главное, устранена неопределенность по поляризуемости полярного молекулярного теста и соответственно ему выбираемого *н*-углеводорода "реального" с тем же числом углеродных атомов, что и тест. Эту неопределенность можно проследить на одном из примеров молекул с одинаковым числом углеродных атомов: бензоле, циклогексане и *н*-гексане, у которых поляризуемость равна соответственно 10.4, 10.9 и 11.9 Å^3.

Вычитая теплоту адсорбции гипотетического *н*-углеводорода, поляризуемость которого строго соответствует поляризуемости молекулярного теста, из экспериментально найденной начальной теплоты адсорбции и получая специфическую теплоту адсорбции q^s, мы упрощаем метод [7, 8] и устраняем его основные недостатки.

Величины q^s_{det}, q^s_{et}, q^s_{mk}, q^s_{nm}, q^s_{py} представляют полярность по отдельно выбранным тест-адсорбатам и указывают одновременно на возможность преимущественного образования с ними и поверхностью π-комплексов, водородной связи с электронодонорными группами, ориентационного взаимодействия и водородной связи с протонодонорными группами.

Для определения q^s_i брали i – полярный молекулярный тест i и три молекулы парафиновых углеводородов (пентан, гексан, гептан) для получения зависимости (1). Используя полный набор молекулярных адсорбатов (пять полярных и три неполярных), получали информацию о природе поверхности исследуемых объектов, включая полярность по отдельным типам межмолекулярного взаимодействия и степени специфичности или неспецифичности поверхности. Затем эти сведения были расширены путем дополнительного привлечения эмпирических значений донорных и акцепторных чисел молекулярных тестов *DN* и *AN* как количественной меры их донорной и акцепторной способности [6].

По значениям донорно-акцепторных чисел (табл. 1) видно, что, выбирая для эксперимента пару молекулярных тестов, например, нитрометан и диэтиловый эфир, можно оценить по π-взаимодействиям степень электрофильности (электроноакцепторную способность) α_{AN} и степень нуклеофильности (электронодонорную способность) α_{DN} исследуемой поверхности:

$$\alpha_{AN} = q^s_{det}/(q^s_{nm} + q^s_{det}), \quad (3)$$

$$\alpha_{DN} = 1 - \alpha_{AN}. \quad (4)$$

Здесь q^s_{det} и q^s_{nm} – соответственно специфические теплоты адсорбции по диэтиловому эфиру и нитрометану.

Аналогично, взяв пару пиридин–этанол, через сродство поверхности к протону оцениваем степень электрофильности (протонодонорную способность) α_{DP} и степень нуклеофильности (протоноакцепторную способность) α_{AP} поверхности:

$$\alpha_{DP} = q^s_{py}(q^s_{et} + q^s_{py}), \quad (5)$$

$$\alpha_{AP} = 1 - \alpha_{DP}. \quad (6)$$

(Здесь индекс "*P*" означает, что оценка степеней электронуклеофильности производится через сродство к протону). Очевидно, что в формулах (3)–(6) рассчитываемые, через экспериментально определяемые специфические теплоты адсорбции степени электронуклеофильности дают качественную оценку донорно-акцепторных свойств исследуемых поверхностей, так как каждый из выбранных молекулярных адсорбатов является преимущественно донором или акцептором электронов или протонов, т.е. в зависимости от объекта взаимодействия может выполнять в различной мере функцию донора или акцептора. Количественной же мерой, например, электроноакцепторной и электронодонорной способности самих молекулярных адсорбатов (растворителей), как указывалось ранее, являются значения чисел *AN* и *DN* (табл. 1). Поэтому, введя соответствующие поправочные коэффициенты перед дифференциальными специфическими теплотами адсорбции находят степени электроно- и протоноакцепторной способности поверхности

$$\alpha^*_{AN} = 0.83q^s_{det}/(0.12q^s_{nm} + 0.83q^s_{det}), \quad (7)$$

$$\alpha^*_{AP} = 0.39q^s_{et}/(0.39q^s_{et} + 0.70q^s_{py}), \quad (8)$$

где коэффициенты при q^s_i в формулах (7), (8) найдены из выражения $DN_i/(DN_i + AN_i)$ (по данным табл. 1). В (7) и (8) α^*_{AN} и α^*_{AP} несут ту же смысловую нагрузку, что и в формулах (3) и (5), с тем лишь различием, что в (7), (8) они могут служить количественной оценкой для электроно- и протоноакцепторной способности исследуемой поверхности.

В настоящей работе исследованы порошкообразные фракционированные на узкие молекулярные фракции лигносульфонаты (LF) и технические лигносульфонаты (LST). Объекты исследования были разделены на две серии: лигносульфонаты различного катионного (серия А) и молекулярно массового (серия В) составов. Подробна методика получения и квалификации фракционированных по молекулярной массе и переведенных в различные катионные формы образцов лигносульфонатов приведена в [15]. Газохроматографические измерения проводили на хроматографе "Цвет-100" с детектором по теплопроводности в тефлоновой U-образной колонке длиной 20 см и диаметром 0.3 см. Газом-носителем служил гелий. Порошкообразные образцы лигносульфонатов с удельной поверхностью от 2.7 до 3.4 $м^3/г$ (по азоту) и размерами частиц 0.030–0.045 мм предварительно прогревали в токе гелия в течение ~14 ч при 60°С. Хроматограммы молекулярных тестов на LS снимали в изотермическом режиме при 30, 40, 50 и 60°С. Воспроизводимость хроматографических пиков адсорбатов достигали путем ввода адсорбата микрошприцем непосредственно на входе в тефлоновую колонку с адсорбентом. Из проявительных хроматограмм получали изотермы адсорбции выбранных тест-адсорбатов (точность измерения величин адсорбции составляла 0.01 мкмоль/г). Теория и методика получения изотерм адсорбции из хроматограмм приведена в [16].

Параллельно для проверки достоверности получаемых таким способом изотерм адсорбции на образце LF1 для пяти полярных органических ад-

сорбатов были сняты изотермы адсорбции вакуумностатическим методом. При этом было установлено, что в области монослойного заполнения поверхности лигносульфоната результаты обоих методов совпадают. И только для пиридина в области полислойной адсорбции расхождения в величинах адсорбции достигали 20%. Этот факт был учтен при дозировке тест-адсорбатов в хроматографическом режиме и при обработке изотерм адсорбции, т.е. принималась во внимание только часть изотермы в области монослойного заполнения поверхности. Далее из температурной зависимости величин адсорбции тест-адсорбатов получали дифференциальные изостерические теплоты адсорбции, включая начальные дифференциальные теплоты адсорбции [16]. Другой способ получения дифференциальных теплот адсорбции по одной изотерме адсорбции обосновывается в работе [17] и частично используется в настоящем исследовании при адсорбции углеводородов на поверхности LF1. Сущность способа [17] состоит в том, что, используя уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции, например, корректную в предельных случаях изотерму [18]

$$a = a_m Cx/[(1 + Cx)(1 - x)^{1/2}], \quad (9)$$

начальную теплоту адсорбции q_0 находят из соотношения [18]

$$C = \rho_п/\rho_ж[\exp(q_0/RT) - 1], \quad (10)$$

а дифференциальную теплоту адсорбции q при любом значении x – по уравнению изотермы [17], полученной на основе (10)

$$q = q_0/[1 + (x + Cx^2)/2(1 - x)]. \quad (11)$$

В (9)–(11) a и a_m – соответственно величина адсорбции и емкость монослоя, C – константа адсорбционного равновесия, $x = p/p_m$ – относительное давление, $\rho_п$ и $\rho_ж$ – соответственно плотность адсорбата в состоянии насыщенного пара и жидкости, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Получаемые в (10), (11) q_0 и q являются "чистыми" дифференциальными теплотами. Для получения калориметрических теплот адсорбции к q_0 и q добавляют теплоту конденсации L соответствующего адсорбата [17]. В нашей работе по рассматриваемой методике использовались q_0, однако, в подобного рода исследованиях допускается выбор значений q при степени заполнения поверхности, равной, например, 0.5, т.е. половине монослоя (условный стандарт).

Точность определения дифференциальных теплот адсорбции молекулярных тест-адсорбатов на поверхности лигносульфонатов по обеим методикам составляла 0.1 кДж/моль.

В табл. 1 приведены результаты газохроматографического определения теплот адсорбции девяти молекулярных тестов на поверхности образцов лигносульфонатов серии А и серии В. Здесь же приведены значения поляризуемости (α) и значения донорных (*DN*) и акцепторных (*AN*) чисел тест-адсорбатов. Зависимость теплот неспецифических взаимодействий q^{ns} по *н*-пентану, *н*-гексану, *н*-гептану от α для лигносульфонатов серии А и серии В имеет вид

$$q^{ns} = a + b\alpha. \quad (12)$$

Значения коэффициентов a и b приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения коэффициентов уравнения (12) для лигносульфонатов серии А и В

LS	*a*	*b*	LS	*a*	*b*
Серия А			Серия В		
LSH	5.2	0.77	LST	7.2	0.64
LSLi	4.9	0.52	LF1	7.4	0.42
LSNa	5.0	0.63	LF2	6.2	0.56
LSK	5.1	0.70	LF3	5.8	0.68
$LSNH_4$	5.0	0.64			

Примечание. LSH, LSLi, LSNa, LSK, $LSNH_4$ получены по методике [15] (соответственно в H-, Li-, Na-, K-, NH_4-формах); LF1, LF2, LF3 – фракционированные по молекулярной массе (ММ) лигносульфонаты [15] со средней ММ (M_w), равной 24000, 32500, 57000 соответственно.

Специфические теплоты адсорбции q^s можно получить путем вычитания неспецифических теплот q^{ns} гипотетических углеводородов, найденных на линейных зависимостях $q^{ns}(\alpha)$ в сериях А и В, из экспериментальной величины q (табл. 1) при соответствующих для каждого молекулярного теста поляризуемостях. Оценка степеней электро- и нуклеофильности поверхности лигносульфонатов проведена по формулам (3)–(8).

Исходя из строения макромолекул лигносульфонатов [1], можно предположить, что специфическая адсорбция простых органических молекул на поверхности LS и адсорбция самих водорастворимых макромолекул LS на других поверхностях возможна преимущественно за счет полифункциональных группировок LS (метоксильных, карбонильных, карбоксильных, гидроксильных и сульфогрупп), а также за счет активности катионов в их составе. Неспецифическую адсорбцию обусловливает в основном углеродный скелет макромолекулы LS.

Из рис. 1 следует, что для лигносульфонатов серии А наблюдается явная корреляция q^s с $(DN + AN)/2$ для группы тест-адсорбатов, отмеченных на рис. 1А линиями *1*, *2*, *3*, *4* – по метилэтилкетону, пиридину и этанолу. Кроме того, прослеживается корреляция и в группе: бензол, пиридин, этанол (линии *1'*, *2'*, *3'*, *4'*). Подобная закономерность наблюдается и для лигносульфонатов серии В.

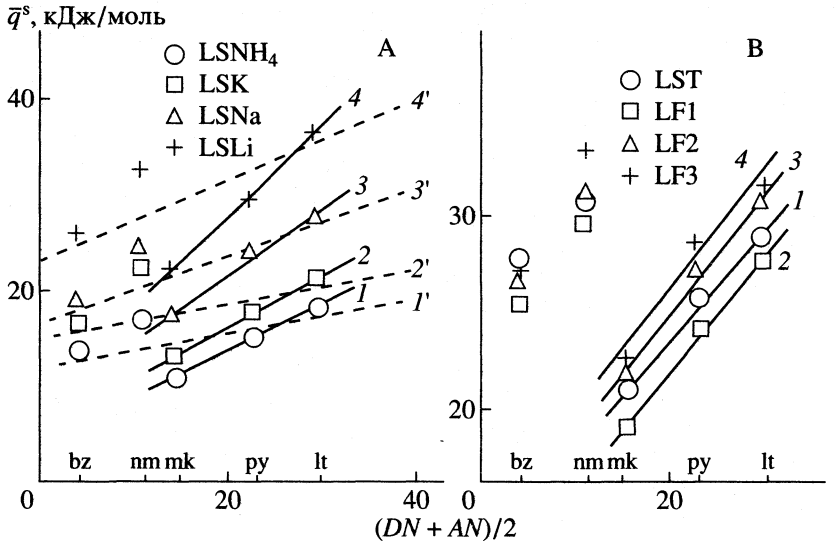


Рис. 1. Корреляция специфических дифференциальных теплот адсорбции (q^s) и полусуммы донорных (*DN*) и акцепторных (*AN*) чисел молекулярных тестов на лигносульфонатах серии А и В.

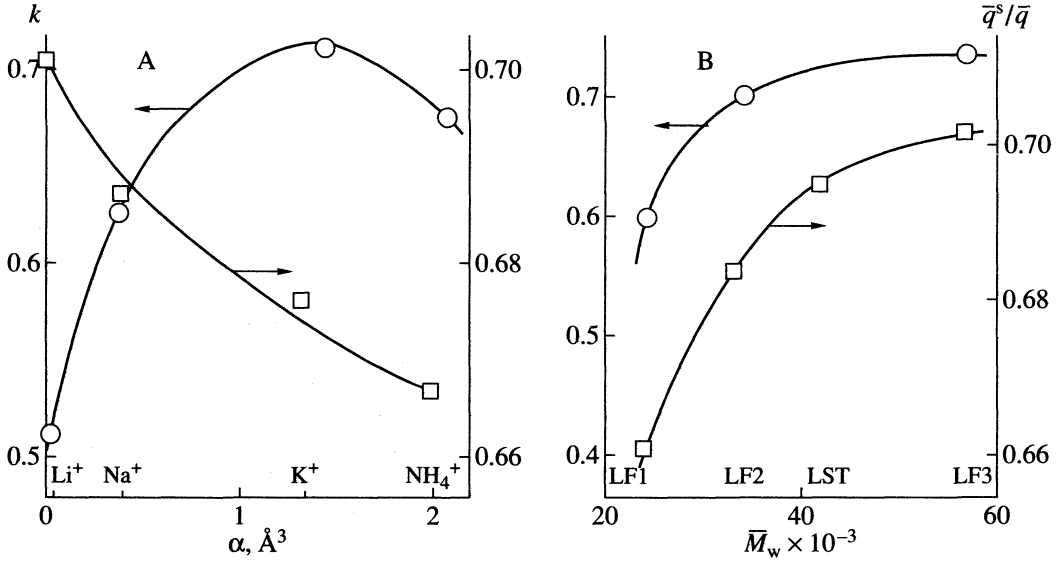


Рис. 2. Зависимости относительной полярности ($\bar{q}^s/\bar{q}$), инкремента теплот неспецифических взаимодействий (*k*) от электронной поляризуемости (α) ионов Li^+, Na^+, K^+, NH и молекулярной массы (M_w) лигносульфонатов серии А и В.

К сожалению, ограниченность выбора тест-адсорбатов в рассматриваемом методе не позволяет проследить корреляцию для возможной группы реагентов, в состав которой вошли бы бензол и нитрометан. Несмотря на это, из наблюдаемых корреляций следует, что отдельные группы адсорбентов имеют схожую природу поверхности, а специфические теплоты адсорбции выбранных полярных тест-адсорбатов на этих поверхностях LS находятся в функциональной связи с энергетическими характеристиками самих адсорбатов, в частности, с их донорными и акцепторными числами.

Конкретно о специфичности (полярности) и неспецифичности (неполярности) LS можно судить по зависимостям на рис. 2. Для лигносульфонатов различного катионного состава (рис. 2А) характерно то, что с увеличением электронной поляризуемости ионов (то же, что и с увеличением радиуса ионов) относительная полярность $\bar{q}^s/\bar{q}$ (здесь $\bar{q}^s$ и $\bar{q}$ – соответственно усредненные значения (q^s и q – специфических и экспериментально измеренных дифференциальных теплот адсорбции), заметно уменьшается, но в свою оче-

Таблица 3. Сравнительная оценка электрофильных свойств поверхности лигносульфонатов различного катионного и фракционного составов с участием π-связей (3), (5) и водородных связей (7), (8)

α_i	LSH	$LSNH_4$	LSK	LSNa	LSLi	LST	LSF1	LSF2	LSF3
с участием π-связей									
α_{AN}	0.40	0.40	0.37	0.36	0.41	0.44	0.39	0.40	0.39
α^*_{AN}	0.82	0.82	0.75	0.80	0.80	0.87	0.81	0.83	0.82
с участием Н-связей									
α_{AP}	0.44	0.46	0.46	0.47	0.46	0.48	0.47	0.47	0.47
α^*_{AP}	0.58	0.61	0.53	0.62	0.61	0.62	0.61	0.61	0.53

редь в ряду Li^+, Na^+, K^+ наблюдается увеличение доли ван-дер-ваальсовых (неспецифических) взаимодействий. Рост молекулярной массы фракционированных образцов в ряду LF1, LF2, LF3 (рис. 2В) ведет к небольшому росту относительной полярности и к значительному усилению ван-дер-ваальсовых взаимодействий (согласно (1) по данным линейных зависимостей q^{ns} от α для образцов LS серий А и В), что, видимо, связано с изменением общего содержания фенилпропановых звеньев в макромолекулах LF в процессе их фракционирования [15].

Нами установлено, по какому из выбранных молекулярных тестов наиболее достоверно можно судить об общей полярности исследуемых лигносульфонатов. Для этого были найдены коэффициенты корреляции между q_i^s и $\bar{q}^s/\bar{q}$. Для лигносульфонатов серии А коэффициенты корреляций по пиридину составили 0.97, тогда как для нитрометана – 0.89, для бензола – 0.84, для этанола – 0.83, для метилэтилкетона – 0.72, т.е. в исследуемом ряду лигносульфонатов значительный вклад в общую полярность поверхности вносит водородная связь с протонодонорными группами, поскольку пиридин (основание) будет взаимодействовать преимущественно с катионами, входящими в состав лигносульфонатов. Из обсуждаемых зависимостей можно следует предположение, что полярность лигносульфонатов обусловлена природой катиона.

О наличии и соотношении электро- и нуклеофильных центров на поверхности исследуемых лигносульфонатов можно судить по данным табл. 3, в которой приведены оценки степеней электрофильности по q^s двух (диэтиловый эфир, нитрометан и этанол, пиридин) адсорбатов. Эти данные свидетельствуют о том, что на поверхности всех рассматриваемых образцов LS развиты как электрофильные, так и нуклеофильные центры, но преимущественно электрофильные. Оценки по уравнениям (3), (5) и (4), (6), в которых не были учтены значения донорно-акцепторных чисел адсорбатов, дают более низкие степени электрофильности LS по сравнению с полученными с помощью молекулярных тест-адсорбатов, для которых сделана поправка на их индивидуальные особенности (формулы (7), (8)). Очевидно, предпочтение следует отдать расчетам степеней электро- и нуклеофильности поверхности по формулам (7), (8), позволяющим наиболее дифференцированно оценивать соответствующие вклады межчастичных взаимодействий.

Нами также проведены расчеты суммарных вкладов, определяемых π-связями, водородными связями с электроно- и протонодонорными группами и ориентационными взаимодействиями, в общую полярность исследуемых поверхностей LS. Установлена следующая закономерность: в ряду LSH, $LSNH_4$, LSK, LSNa, LSLi наблюдается уменьшение долевого вклада π-связей от 0.40 до 0.36 и соответственно увеличение доли водородных связей от 0.45 до 0.47 и связей, обусловленных ориентационными взаимодействиями, от 0.15 до 0.17; в ряду LF1, LF2, LF3 – незначительное уменьшение от 0.41 до 0.40 долей π-связей и увеличение доли Н-связей от 0.43 до 0.44 и практическая неизменность долевого вклада ориентационных взаимодействий –0.16. Относительно невысокие изменения долевых вкладов, обусловленных водородными связями и ориентационными взаимодействиями, в рассматриваемых типах взаимодействий указывают лишь на то, что модификация или фракционирование по молекулярной массе LS существенно не изменяет величины каждого из рассматриваемых вкладов. Однако, довольно заметное изменение долевого вклада, вызываемого π-связями при переводе LS в различные катионные формы, может служить дополнительным подтверждением того, что полярность LS характеризуется преимущественно типом катиона в сульфонатной группировке LS.

Таким образом, изучение донорно-акцепторных свойств LS различного катионного и молекулярно-массового составов модифицированным методом констант Роршнайдера–Мак-Рейнольдса показало, что на их поверхности развиты как электро-, так и нуклеофильные центры (преиму-

щественно электрофильные). Соотношение средней энергии дисперсионных взаимодействий на всех исследуемых поверхностях LS и средней энергии специфических взаимодействий составляет ~1 : 3, а соотношение средних значений энергии π-, Н-связей и ориентационных взаимодействий, обусловливающих полярность поверхности, ~2.5 : 4.0 : 1. Перевод LS в различные катионные формы и фракционирование по молекулярной массе приводит к закономерным изменениям донорно-акцепторных свойств поверхности лигносульфонатов, включая изменения в характере дисперсионных взаимодействий. Отсюда следует ряд свойств этих соединений, таких как способность сильно ассоциировать в водных растворах и при этом проявлять достаточно высокую поверхностную активность, диспергировать очень разные по природе суспензии, разрушать и стабилизировать эмульсии и т.д. Исследованные зависимости относительной полярности, а также степени электрофильности поверхности от электронной поляризуемости катионных группировок в составе лигносульфонатов и молекулярной массы могут быть полезны для эффективного практического применения этого класса соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лигнины. Структура, свойства и реакции / Под ред. К.В. Сарканева, К.Х. Людвига. М.: Мир, 1975. 632 с.
2. *Hornof V., Neal G., Bourgeois P., Chiwetelu C.* // Cellul. Chem. and Technol. 1984. V. 18. P. 297.
3. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. 2-е изд. Л.: Химия, 1977. 360 с.
4. *Kamlet M.G.* // Progr. Phus. Org. Chem. 1981. V. 13. № 2. P. 485.
5. Растворы неэлектролитов в жидкостях / М.Ю. Никифоров, Г.А. Альпер, В.А. Дуров и др. М.: Наука, 1989. 253 с.
6. *Gutmann V.* Chemische Funktionslehre. Wein; N.Y.: Springer, 1971. 155 p.
7. *Rohrschneider L.* // J. Chromatogr. 1969. V. 39. P. 388.
8. *McReynolds W.O.* // J. Chromatogr. Sci. 1970. V. 8. P. 685.
9. *Король А.Н.* Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии. М.: Химия, 1985. 240 с.
10. *Golovnya R.V., Polanuer B.M.* // J. Chromatogr. 1990. V. 517. P. 51.
11. *Головня Г.В., Мишарина Т.А.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 1. С. 171.
12. *Larionov O.G., Petrenko V.V., Platonova N.P.* // J. Chromatogr. 1991. V. 537. № 1–2. P. 295.
13. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
14. *Kovats E.* // Adv. Chromatography. 1965. V. 1. № 5. P. 229.
15. *Афанасьев Н.И., Тельшева Г.М., Макаревич Н.А.* // Химия древесины. 1990. № 1. С. 20; № 2. С. 93.
16. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. 2-е изд. перераб. и доп., М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
17. *Макаревич Н.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1288.
18. *Аранович Г.Л.* // Там же. 1988. Т. 62. № 11. С. 3000.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2203–2205

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.621.1:536.658.2

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ВОЛОКНА

© 2000 г. Н. В. Быканов*, М. В. Улитин*, А. И. Максимов, С. М. Кузьмин**, В. И. Красухин***

** Ивановский государственный химико-технологический университет*

*** Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

Поступила в редакцию 24.03.98 г.

Экспериментально исследовано влияние предварительной обработки поверхности целлюлозного волокна воздействием низкотемпературной плазмы низкого давления на параметры капиллярности и тепловые эффекты смачивания поверхности волокна водой. Показано, что плазмохимическая обработка способствует увеличению капиллярности адсорбционной системы и вызывает падение теплот смачивания. На основании полученных данных сделан вывод об идентичности механизмов влияния термической и плазмохимической предварительной обработки на структуру и адсорбционные свойства поверхности целлюлозного волокна.

Известно, что структура поверхности натуральных и искусственных волокон оказывают существенное влияние на физико-химические характеристики процессов крашения и других видов отделки текстильных материалов [1, 2]. Повышение колористических характеристик в технологиях крашения и отделки достигается введением в состав красящих композиций модифицирующих добавок [2, 3], а также предварительной обработкой волокон путем термических, радиационных или плазмохимических воздействий [2, 4, 5]. Однако в большинстве работ влияние предварительной обработки на качество крашения оценивалось лишь по колористическим характеристикам окрашенных материалов [2–5]. Результаты количественных исследований влияния предварительной обработки на структуру и адсорбционные свойства натуральных и искусственных волокон в литературе чаще всего отсутствуют.

Одной из количественных характеристик адсорбционных свойств поверхности могут служить теплоты смачивания твердых адсорбентов [6]. Теплоты смачивания непосредственно связаны с суммарной энергией адсорбционных взаимодействий, включающей в себя как теплоты адсорбции применяемых растворителей, так и теплоты, связанные с изменением структуры растворителя в адсорбционном объеме поверхности твердого тела [6, 7], и могут быть измерены прямым калориметрическим методом. Несомненно, влияние предварительной обработки на структуру и адсорбционные свойства поверхности волокна должно выражаться в изменении численных значений теплот смачивания.

Цель данной работы – исследование влияния предварительной обработки целлюлозы на структуру и теплоты смачивания поверхности целлюлозного волокна водой.

Целлюлозное волокно является основой хлопчатобумажных текстильных материалов. В химическом отношении целлюлоза представляет собой стереорегулярный природный полимер, мономерами которого являются циклы ангидро-β-глюкопиранозы, которые соединены между собой 1-4-β-глюкозидными звеньями [8]. Физико-химические и адсорбционные свойства целлюлозы определяются наличием в поверхностном слое активных гидроксильных групп. В структуре целлюлозных волокон различают области с ярко выраженным кристаллическим строением, менее ориентированные области из длинноцепочечных структур целлюлозы и неориентированные области из коротких, практически не способных к кристаллизации цепей с крупными порами [9]. Авторами [10–12] установлено, что пористая структура целлюлозы может изменяться под влиянием термических воздействий. Так, в работах [11, 12] на основании результатов исследований процессов термической деструкции и термообработки целлюлозных материалов было установлено, что предварительная обработка волокна вызывала возрастание рельефности его поверхности и увеличение количества пор в массе целлюлозы.

Целлюлозное волокно подготавливали к калориметрическим опытам по методике, описанной в [13]. Промышленную хлопчатобумажную ткань очищали экстракцией сначала этанолом, а затем диэтиловым эфиром, разделяли на волокна, обрабатывали их раствором гидроксида на-

Влияние предварительной плазмохимической обработки на характеристики структуры целлюлозного волокна и теплоты смачивания волокна водой при 289 K

τ, с	h_{mt}, м	r_p, нм	$-Q_{mt}$, Дж/г
0	0.115 ± 0.003	3.0 ± 0.08	48.2 ± 0.7
60	0.195 ± 0.004	1.77 ± 0.04	45.0 ± 0.5
300	0.205 ± 0.005	1.68 ± 0.04	42.7 ± 0.5
600	0.212 ± 0.004	1.63 ± 0.03	40.7 ± 0.7
1800	0.225 ± 0.005	1.53 ± 0.03	40.6 ± 0.6

трия при 373 K в течение 6 ч, промывали дистиллированной водой и сушили. Подготовленное волокно освобождали от остаточной влаги дополнительной осушкой при температуре 333 K и остаточном давлении 200–400 Па, а затем запаивали в тонкостенные стеклянные ампулы. Подготовленное по данной методике волокно имело удельную поверхность 60 ± 5 $м^2$/г и максимум распределения объема пор по радиусу, отвечающий 3 нм.

В качестве основного способа предварительной обработки целлюлозного материала в настоящей работе использована низкотемпературная плазма низкого давления. Количественно влияние плазмохимической обработки на структуру волокна исследовалось методом капиллярности [14], в котором структурные свойства характеризовали высотой капиллярного поднятия смачивающих волокно жидкостей. Теплоты смачивания целлюлозного волокна водой измерялись прямым калориметрическим методом [7].

Калориметрическое определение теплот смачивания целлюлозного волокна проводили на жидкостном калориметре с изотермической оболочкой, конструкция которого описана в работе [15]. Точность калориметра в измерении тепловых эффектов физико-химических процессов, определенная по теплотам растворения хлорида калия в воде, равнялась 0.4%. Опыты проводили по следующей методике. В калориметр загружали 70 $см^3$ дистиллированной воды, закрепляли ампулу с волокном, систему герметизировали и термостатировали при температуре опыта. После установления стационарного теплового режима определяли постоянную калориметра градуировкой током. Далее измеряли теплоту, выделяющуюся в калориметре после разбивания ампулы с волокном, и повторяли градуировку током. Расчет теплот смачивания, отнесенных к единице массы волокна, проводили по стандартной методике [7]. Численные значения теплот смачивания находили как средние в серии из 4–6 опытов. Погрешность измерений рассчитывали с учетом критерия Стьюдента для доверительного интервала 0.95. Все опыты по определению теплот смачивания проводили при температуре 298 K.

Капиллярность волокон измеряли по следующей методике. Образец обработанной или необработанной ткани шириной 5–7 см подвешивали вертикально в камере так, чтобы нижний край ткани касался поверхности подкрашенной воды. Для подкрашивания воды использовали бихромат калия или натрия такой концентрации, чтобы изменением смачивающих свойств воды можно было пренебречь. Высота образца выбиралась по основным нитям ткани. После капиллярного поднятия воды по ткани измеряли высоту капиллярного поднятия по высоте окрашенной зоны. Далее по уравнению Жюрена с учетом краевого угла смачивания рассчитывали средние радиусы пор капилляров образца ткани. Численные значения среднего радиусов пор находили как средние в серии из 3–5 опытов. Погрешность измерений радиуса пор рассчитывали статистическим методом с учетом критерия Стьюдента для доверительного интервала 0.95.

Плазмохимическую обработку образцов ткани проводили в проточном реакторе тлеющего разряда постоянного тока с внутренним диаметром 50 мм с цилиндрическими полыми электродами из алюминия, размещенными в отростках, так что основной объем реактора, занятый плазмой положительного столба, допускал свободное размещение образцов. Перед обработкой ткань вакуумировали в течение 10 мин. Откачку реактора осуществляли форвакуумным насосом через регулятор потока. Напуск газа производили через расходомер и натекатель. Давление в реакторе измеряли U-образным масляным манометром и термопарным вакуумметром, а скорость потока газа–капиллярным расходомером. Погрешность измерений как давлений газа, так и скоростей потока составляла 3–5%. Предварительную обработку производили в плазме воздуха. Давление газа в разряднике составляло 300 Па, а ток разряда – 40 мА. Время обработки варьировали в пределах от 1 до 30 мин.

В таблице представлены теплоты смачивания необработанного и обработанного целлюлозного волокна водой Q_{mt}, а также высоты капиллярного поднятия h_{mt} и средние радиусы пор r_p целлюлозного волокна в зависимости от времени предварительной плазмохимической обработки τ. Значения r_p рассчитывались при значении краевого угла смачивания θ, равном, по оценке авторов [16], ~89.5°.

Как следует из данных таблицы, теплоты смачивания необработанного волокна водой были равны –48.3 ± 0.7 Дж/г и отвечали (8.1 ± 0.1) × 10^{-5} моль воды, связанной поверхностью волокна при сольватационном взаимодействии с растворителем, что отвечало взаимодействию 1.3–1.5 молекул воды с одним поверхностным глюкозидным кольцом целлюлозы. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследований авторов [17]. Высоты

капиллярного поднятия для необработанного волокна равнялись 0.115 ± 0.003 м. Теплоты смачивания обработанных образцов уменьшались в интервале времени обработки 1–10 мин до значений, равных –40.6 ± 0.6 Дж/г и далее оставались постоянными в пределах погрешности измерений, а высоты капиллярного поднятия воды возрастали до 0.225 ± 0.005 м. Расчеты показали, что плазмохимическая обработка вызывала снижение среднего радиуса пор с 3.0 ± 0.12 нм для необработанного до 1.5 ± 0.04 нм для обработанного волокна.

Проведенные спектральные исследования поверхности исходных и обработанных волокон методом НПВО показало, что плазмохимическая обработка не вызывала существенных изменений в структуре волокна. В частности, обработка приводила к незначительному уменьшению интенсивности полос возбуждения $\delta(CH_2)$, проявляющихся при длине волны 1430 $см^{-1}$. Таким образом, результаты спектральных исследований показали, что плазмохимическая обработка не приводит к существенному изменению химического состава поверхности целлюлозного волокна.

В работе [18] на основании результатов микроскопических исследований структуры целлюлозных волокон было установлено, что низкотемпературная плазмохимическая обработка вызывала возрастание рельефности поверхности волокна, увеличение количества пор в массе целлюлозы, и, как следствие этого, изменение распределения объема пор по радиусам. Данные по средним радиусам пор волокна и результаты проведенных спектральных исследований подтвердили выводы авторов [18]. Очевидно, влияние низкотемпературной газоразрядной плазмы на целлюлозное волокно, в основном, сводится к изменению и стабилизации пористой структуры волокна за счет увеличения доли микропор в общем объеме пористого пространства адсорбента. Падение теплот смачивания обработанного волокна может быть обусловлено тем, что в ходе обработки уменьшалась поверхностная концентрация различных конформационных изомеров группы CH_2–OH в молекулах целлюлозы.

Авторами [12] было показано, что с ростом начальной температуры термообработки теплоты смачивания целлюлозного волокна уменьшались. Результаты проведенных нами калориметрических опытов показали, что предварительная термическая обработка целлюлозного волокна при 400 K на воздухе идентично влиянию плазмохимической обработки приводила к падению теплот смачивания волокна водой от –48.3 ± 0.7 до –46.5 ± 0.8 Дж/г волокна. Полученные данные в сочетании с результатами [12] позволяют утверждать, что механизм влияния плазмохимической обработки на структуру и адсорбционные свойства поверхности целлюлозных материалов не отличается от известного механизма термической активации целлюлозы и объясняется, в основном, изменениями микропористой структуры и кристалличности волокна. Данная особенность процесса обусловливала антибатный характер зависимостей теплот смачивания и высот капиллярного поднятия воды от времени плазмохимической обработки поверхности целлюлозного волокна.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что основной причиной активации поверхности целлюлозных материалов под действием низкотемпературной плазмохимической обработки является изменение и стабилизация миропористой структуры волокна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кочкин Д.И., Плаксин С.А., Яблокова С.Н.* Отделка хлопчатобумажных тканей. М.: Легкая индустрия, 1969. С. 88.
2. *Кричевский Г.Е.* Диффузия и сорбция в процессах крашения и печати. М.: Легкая индустрия, 1981. 208 с.
3. *Кленкова Н.И., Матвеева Н.А., Кулакова О.М.* // Журн. прикл. химии. 1965. Т. 38. № 6. С. 1360.
4. *Усманов Х.У., Вахидов Н.* // Высокомолекуляр. соединения. 1969. Т. 11А. № 7. С. 1505.
5. *Dorset B.C.M.* // Text. Manufact. 1969. V. 95. № 1140. P. 502.
6. *Дубинин М.М., Исирякян А.А., Регент Н.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 11. С. 2653.
7. *Улитин М.В., Гостикин В.П.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 3. С. 322.
8. *Роговин З.А.* Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. С. 519.
9. *Schwertassek K.* // Faserforsch und Textiltechn. 1961. B. 12. № 8. S. 369.
10. *Hermans P.H.* // Bull. Inst. Politechn. Lasi. 1965. V. 11. P. 1.
11. *Isicava S.* // Bull. Text. Res. Inst. 1961. № 56. P. 7.
12. *Медведь З.Н., Петрова Н.И., Тараканов О.Г.* // Химия древесины. 1977. № 1. С. 44.
13. *Cjrey A., Gray H.* // Ind. Eng. Chem. 1924. № 16. P. 853.
14. Отделка хлопчатобумажных тканей / Под ред. Б.Н. Мельникова. М.: Легпромбытиздат, 1991. Ч. 1. С. 120.
15. *Прусов А.Н., Захаров А.Г., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 3. С. 561.
16. Svensk papperstidn. 1966. V. 69. № 13. P. 447–448. Цит. по РЖХим 1967, 6С1064.
17. *Думанский А.В., Некряч Е.Ф.* // Укр. хим. журн. 1960. Т. 26. № 3. С. 289.
18. *Spit B.J.* // Polimer. 1963. V. 4. № 1. P. 109.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2206–2210

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 535.37

ФОРМЫ АДСОРБЦИИ, ДИССОЦИАЦИЯ И АДСОРБОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КИСЛОРОДА НА ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА МАГНИЯ

© 2000 г. Л. И. Иванкив, И. В. Кецман

Львовский государственный университет им. Ив. Франко

Поступила в редакцию 15.06.99 г.

Методами термодесорбции, фотодесорбции и адсорболюминесцентных измерений исследованы формы адсорбции, механизмы диссоциации и адсорболюминесценции (АЛ) молекул кислорода на поверхности оксида магния в зависимости от режимов термоактивации поверхности. Показано существенное влияние температуры активации на структуру адсорбционных центров. Сделан вывод о возникновении АЛ в результате электронных переходов при адсорбции молекулы на Fs^+- и Fs-центрах, причем в последнем случае имеет место диссоциативная хемосорбция с залечиванием кислородной вакансии.

Адсорбция кислорода на поверхности оксида магния продолжает вызывать повышенный интерес, несмотря на значительное количество работ, посвященных данной проблеме и отдельным ее аспектам. Это объясняется в частности, противоречивостью ряда ранее полученных результатов, связанной в значительной степени с отсутствием надежного контроля состояния поверхности, зависимостью адсорбционных свойств поверхности от "биографии" образца и методов активации, трудностью применения информативных спектроскопических методик к широкозонным полупроводникам и диэлектрикам. Особого внимания заслуживает изучение форм адсорбированной частицы на поверхности. Кроме теоретического интереса, направленного на выяснение механизмов адсорбционного взаимодействия, вопрос имеет важно практическое значение, так как форма адсорбированной частицы в значительной степени определяет ее реакционную способность в гетерогенных превращениях на поверхности.

В ходе исследований обнаружено существование ряда форм адсорбированного кислорода на поверхности оксида магния, в том числе парамагнитных, обсуждается их связь с возможными адсорбционными центрами [1, 2], указывается на возможность диссоциативной хемосорбции кислорода на центрах, связанных с дефектами поверхности [3]. Явлению адсорболюминесценции (АЛ), наблюдаемому при адсорбции кислорода на оксиде магния, также уделялось достаточно большое внимание. Определен спектр АЛ [4]. проведено его сравнение со спектрами фото- и термолюминесценции [5], предложены различные возможные механизмы явления [6, 7]. Однако в настоящее время отсутствует единая точка зрения на механизмы адсорбции, диссоциации и адсорболюминесценции кислорода на поверхности оксида магния и связь этих явлений с природой центров адсорбции и формами адсорбированного кислорода. Для создания полной картины необходимо привлечение комплекса экспериментальных методик, позволяющих получать информацию о разных сторонах явления.

В настоящей работе методами термопрограммируемой десорбции (ТПД) и АЛ исследованы формы адсорбированного кислорода в зависимости от режимов термоактивации поверхности и их связь с основными закономерностями АЛ, сопровождающей электронные переходы при хемосорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные образцы в виде таблеток диаметром 20 мм и толщиной 1 мм получали прессованием порошка оксида магния марки ОСЧ при давлении 10 МПа. После установки на столик с нагревателем проводили обезгаживание и термоактивацию образца в условиях высокого вакуума при давлении остаточных газов не выше 10^{-3}–10^{-4} Па. Система нагрева обеспечивала прогрев образца до ~1300 K и линейный нагрев со скоростью 0.5–10 K/c, температуру контролировали термопарой хромель–алюмель, установленной на поверхности. Давление остаточных газов в рабочей камере в ходе экспериментов не превышало 10^{-6} Па. Кислород получали термическим разложением предварительно обезгаженного марганцовокислого калия в отдельном резервуаре, напуск газа в рабочий объем до давлений 10^{-2}–5×10^{-3} Па осуществляли системой напуска СНА-1.

Контроль чистоты газа, состава остаточной атмосферы и анализ продуктов десорбции прово-

дили с помощью монопольного масс-спектрометра МХ-7303, установленного в зоне прямой видимости адсорбирующей поверхности. Регулировку чувствительности масс-спектрометра производили по калиброванному натеканию аргона в рабочий объем. Интегральную интенсивность АЛ измеряли в режиме счета фотонов фотоэлектронным умножителем ФЭУ-130 с чувствительностью в диапазоне 200–650 нм установленным за кварцевым окном вакуумной камеры. В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали криптоновую резонансную лампу с энергией фотонов ~10 эВ и интенсивностью потока (3–10) × 10^{15} квант/с, установленную внутри вакуумной камеры. Облучение поверхности видимым светом осуществляли через систему диафрагм с помощью накальной лампы мощностью 1 кВт.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На поверхности оксида магния, термически активированной в вакууме при 800 K, кислород при комнатной температуре адсорбируется в молекулярной форме. На кривой термодесорбции (рис. 1) наблюдаются два пика: при 410 (I) и 610 K (II), отвечающие двум формам хемосорбированного кислорода, и слабый пик при 350 K, связанный, очевидно, с физически адсорбированной молекулой (энергия активации десорбции ~0.3 эВ). Соотношение количества хемосорбированного в указанных формах кислорода зависит от величины экспозиции и температуры поверхности во время адсорбции. Увеличение экспозиции сопровождается ростом высоты пика II и его выходом на насыщение при экспозициях, больших 10^5 L. Выдержка поверхности с адсорбированным кислородом в вакууме перед циклом термодесорбции приводит к увеличению пика II и уменьшению пика I, который после нескольких часов выдержки не наблюдается на кривой ТД. Аналогичное перераспределение форм адсорбированного кислорода происходит при повышении температуры поверхности во время адсорбции в диапазоне 273–400 K. Таким образом, форма I является промежуточной для перехода в более прочно связанную форму II.

Известно, что облучение оксида магния УФ-излучением или другими видами ионизирующих излучений приводит к появлению заметного количества Fs^+-центров на поверхности [8]. Относительно возможности образования таких центров в результате термической активации существуют противоречивые данные. Как будет показано ниже, определяющую роль здесь играют режимы термоактивации. По данным [9], термический распад Fs^+-центров на поверхности оксида магния происходит при 400 K. С другой стороны, как показано в [10], парамагнитная форма адсорбированного кислорода O_2 устойчива на этой поверхности до ~600 K. С учетом этого и данных рис. 1 и

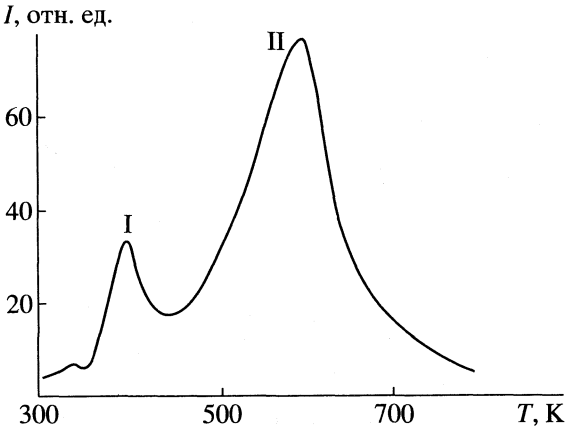


Рис. 1. Термодесорбция молекулярного кислорода с поверхности оксида магния, активированного в вакууме при 800 K. Экспозиция ~10^4 L. Температура поверхности при адсорбции 300 K. Скорость нагрева 5 K/с.

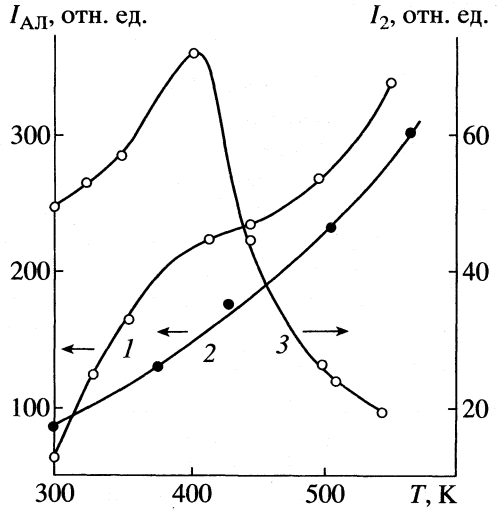


Рис. 2. Зависимости интенсивности АЛ (*1*, *2*) и высоты пика II (*3*) от температуры поверхности при адсорбции; температура активации: *1* – 800, *2* – 1300 K. Экспозиция ~10^4 L, давление кислорода в процессе адсорбции ~5×10^{-3} Па.

рис. 2 (кривая *2*) можно сделать вывод о связи центров адсорбции наблюдаемых форм адсорбированного кислорода с Fs^+-центрами, причем пик II соответствует заряженной форме O_2^-. Можно предположить также, что пик I соответствует нейтральной форме адсорбированной молекулы, связь которой с поверхностью может осуществляться частично за счет электростатического взаимодействия молекулы, поляризованной в поле положительно заряженного адсорбционного центра, (например, Fs^+-центр, F^+-центр в приповерхностной области, кислородная вакансия) с необходимой примесью ковалентной связи (судя по величине энергии активации десорбции ~1 эВ).

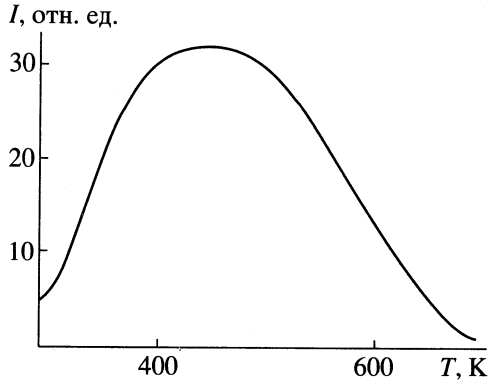


Рис. 3. Термодесорбция атомарного кислорода с поверхности оксида магния при облучении видимым светом. Экспозиция ~10^4 L. Температура поверхности при адсорбции 300 K. Скорость нагрева 5 K/c.

Переход в форму "сильной" связи происходит в результате переноса электрона на адсорбированную молекулу и образования заряженной формы O_2^-. Переход между наблюдаемыми формами адсорбции может происходить в результате различных процессов, в частности, выхода на поверхность F^+-центра в месте "слабоадсорбированной" молекулы или захвата кислородной вакансией электрона, термически освобожденного из других ловушек. Распад Fs^+-центра, происходящий при ~400 K, также, очевидно, объясняется его превращением в Fs-центр после захвата термически освобожденных электронов.

Адсорбция кислорода на поверхности оксида магния сопровождается адсорболюминесценцией в видимой области. На рис. 2 (кривая *1*) показана температурная зависимость интенсивности АЛ. Видно, что характер зависимости изменяется в области 400 K, где наблюдается перегиб на кривой. Рост интенсивности АЛ при температурах выше 400 K совпадает с одновременным уменьшением количества кислорода, адсорбированного в форме O_2^-. Так как новых форм адсорбированного кислорода на кривых ТД при повышении температуры поверхности при адсорбции не наблюдается, невозможно связать электронные переходы, ответственные за эмиссию фотонов, только с наблюдаемыми формами адсорбированного кислорода.

С другой стороны, неизменность формы кинетических кривых АЛ в указанном температурном интервале исключает возможность объяснения наблюдаемых явлений процессами десорбции. Как показано в работе [5], в спектре АЛ кислорода на оксиде магния в видимой области наблюдаются два пика при 530 и 580 нм. Это указывает на существование по крайней мере, двух источников адсорболюминесценции. УФ-облучение поверхности MgO, приводящее к увеличению концентрации Fs^+-центров, сопровождается одновременным увеличением интенсивности АЛ. Таким образом, можно считать, что образование адсорбированной формы кислорода O_2^- на Fs^+-центре происходит с излучением фотона. Так как основным типом дефектов на активированной при умеренных температурах поверхности оксида магния является Fs-центр, адсорболюминесценцию при повышенных температурах можно связать с адсорбцией на этом центре, причем форма кривой ТД свидетельствует о необратимом характере адсорбции. Появление сигнала АЛ после термической активации можно объяснить образованием новых адсорбционных центров.

Действительно, согласно [11], энергия термической активации адсорбционных центров на поверхности оксида магния очень низкая (~0.32 эВ), что указывает на диффузионный механизм их формирования. Кроме того, в пользу диффузионного механизма образования центров АЛ свидетельствует появление непрерывного малоинтенсивного свечения на хвосте кинетической кривой АЛ при температурах поверхности выше 600 K.

Таким образом, наблюдаемые экспериментальные результаты можно объяснить, приняв, что адсорбция кислорода на Fs-центре сопровождается адсорболюминесценцией и носит диссоциативный характер с залечиванием кислородной вакансии одним из атомов молекулы. Отсутствие атомарного кислорода среди продуктов десорбции в последующем цикле повышения температуры поверхности объясняется его слабой связью с поверхностью и быстрой десорбцией в газовую фазу или реакцией с молекулярным кислородом газовой фазы и удалением продукта реакции с поверхности. Подтверждением этого являются результаты работы [12], в которой непрямыми методами в сходных экспериментальных условиях обнаружено присутствие озона в газовой фазе.

Предлагаемый механизм диссоциативной хемосорбции кислорода на Fs-центре подтверждается результатами анализа продуктов десорбции с поверхности при ее облучении светом в видимой области. В этом случае наряду с уменьшением количества молекулярно адсорбированного кислорода среди продуктов десорбции появляется атомарный кислород (рис. 3). Как видно из рис. 3, десорбция атомарного кислорода наблюдается во всем температурном интервале существования молекулярно адсорбированного кислорода. Атомарный кислород появляется в результате диссоциации молекулы кислорода, связанной на Fs^+-центре, при его превращении в Fs-центр вследствие захвата электрона, освобожденного из других ловушек видимым светом. Адсорбированный атомарный кислород десорбируется в газовую фазу в результате термической активации. Источниками

электронов могут, например, выступать V-центры, (полоса обесцвечивания которых находится при энергиях ≤2.3 эВ [13]) или V_{H^-}-центры (возникающие в результате диссоциации молекул растворенной воды в решетке исходного оксида и распадающиеся, согласно [14], при температурах более высоких, чем температура термоактивации образца 800 K).

Облучение поверхности с адсорбированным кислородом излучением криптоновой резонансной лампы сопровождается фотодесорбцией молекулярного кислорода с монотонно убывающей интенсивностью. Достаточно длительное облучение приводит к полному исчезновению сигнала молекулярного кислорода в последующем цикле ТД. В [13] на основании сравнения пороговой энергии фотодесорбции (~4.1 эВ) и энергии отрыва электрона от O_2^- в газовой фазе (~2 эВ) сделан вывод о связи механизма фотодесорбции с процессами генерации свободных носителей в решетке с последующим захватом дырок адсорбированной молекулой, ее нейтрализацией и десорбцией. Однако, учитывая возможность существенных изменений положения энергетических уровней адсорбированной на поверхности молекулы, неправомерно отбрасывать возможность фотодесорбции в результате поглощения энергии в самой молекуле.

Повторная адсорбция кислорода на поверхности, подвергнутой длительному облучению без последующей термоактивации, сопровождается малоинтенсивной АЛ (не более 10% интенсивности термоактивированного образца). Качественных изменений формы кривых ТД не происходит, что свидетельствует о сохранении структуры адсорбционных центров на поверхности. Концентрация центров адсорбции в этом случае равна, очевидно, концентрации Fs^+-центров термически активированной поверхности, причем часть из них преобразуется в Fs-центры. Таким образом, путем сравнения интенсивности АЛ термически активированного образца и образца после фотодесорбции кислорода можно оценить относительную концентрацию Fs^+- и Fs-центров на поверхности термически активированного оксида магния.

Повышение температуры активации образца до ~1200 K существенно изменяет адсорбционные свойства поверхности. Кривые продуктов термодесорбции с поверхности оксида магния после адсорбции кислорода при комнатной температуре представлены на рис. 4. Формирование структуры адсорбционных центров в этом случае происходит под влиянием большего числа факторов, чем в случае термоактивации при 800 K. Наряду с выходом на поверхность центров, связанных с кислородной вакансией, существенную роль играют процессы дефектообразования и диффузии

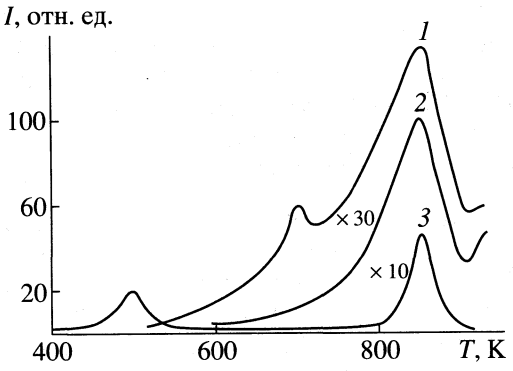


Рис. 4. Кривые термодесорбции продуктов адсорбции кислорода на поверхности оксида магния, активированного при 1300 K; *1* – атомарный кислород, *2* – молекула оксида, *3* – молекулярный кислород. Экспозиция ~10^4 L. Температура поверхности при адсорбции 300 K.

на самой поверхности, заметно проявляющиеся при температурах Таммана, равных (0.3–0.5) $T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления материала образца). Вследствие этого, в частности, происходит уменьшение адсорбционной поверхности. Как показано в [15], при активации поверхности оксида магния при 1373 K наблюдалось уменьшение удельной адсорбционной поверхности от 170 до 10 $м^2/г$. Появление среди продуктов десорбции молекул оксида магния свидетельствует о нарушениях в катионной подрешетке или диффузии междоузельных катионов, результатом чего является выход на поверхность магния, окисляющегося при взаимодействии с кислородом газовой фазы.

Еще одним важным процессом, имеющим место при указанной температуре и влияющим на структуру поверхности, является распад центров, связанных с продуктами диссоциации воды и углекислого газа, растворенных в решетке исходного образца оксида. Действительно, интенсивное выделение молекулярного водорода и углекислого газа в наших экспериментах наблюдалось при повышении температуры образца соответственно до 850 и 980 K. Согласно [16], конечным результатом распада таких центров является образование V-центров, которые, распадаясь в свою очередь при дальнейшем повышении температуры, приводят к появлению свободных дырок. Диффузия дырок на поверхность и их захват поверхностными ионами кислорода регулярной решетки приводят, в зависимости от расположения аниона, к двум типам поверхностных дефектов – нейтральной катионно-анионной вакансии и положительно заряженной анионной вакансии с компенсацией заряда на V-центрах приповерхностной области. Однако появление положительного заряда на поверхности ограничивает дальнейшую диффузию дырок и, следовательно, процесс де-

фектообразования на поверхности по данному механизму. Выделение атомарного кислорода, наблюдаемое в эксперименте при температурах выше 950 K, является частично следствием указанного процесса и процесса дефектообразования на самой поверхности.

Как следует из рис. 4, основное количество кислорода десорбируется с поверхности в атомарной форме. Отсутствие заметного количества молекулярно адсорбированного кислорода свидетельствует о незначительной концентрации Fs^+-центров на поверхности. Это можно объяснить как самоограничением процесса формирования положительно заряженных дефектов по указанному выше механизму, так и распадом центров на поверхности, компенсировавших положительный заряд Fs^+-центров в случае низкотемпературной активации и служивших источниками электронов в их превращении в Fs-центры. Наблюдающееся уменьшение интенсивности АЛ после высокотемпературной активации образца в первую очередь связано с уменьшением адсорбционной поверхности оксида магния. Изменение характера температурной зависимости АЛ (рис. 2, кривая *3*), т.е. отсутствие на ней участка в области 400 K, характерного для низкотемпературной активации, также свидетельствует в пользу того, что в этом случае АЛ связана только с Fs-центрами. Температурное положение пиков на кривой ТД атомарного кислорода указывает на его сильную связь с поверхностью, характерную для заряженной формы адсорбции. Атомарный кислород, очевидно, возникает в процессе диссоциации молекулы кислорода на Fs-центре. Центры, на которых происходит стабилизация атома, должны находиться в непосредственной близости от центра диссоциации, что возможно в случае ассоциатов дефектов, например, Fs^+–Fs-центра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wong N.B., Taarit Y.B., Lunsford J.H.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 2148.
2. *Itoh T., Kato M., Toi K., Shirakawa T., et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1985. V. 81. P. 2835.
3. *Henrich V.* // Repts. Progr. Phys. 1985. T. 48. № 11. P. 1481.
4. *Иванкив Л.И., Комаровский З.П., Кецман И.В., Пенцак А.М.* // Укр. физ. журн. 1982. Т. 27. № 9. С. 1422.
5. *Ильичев А.Н., Руфов Ю.Н.* // Кинетика и катализ. 1979. № 2. С. 437.
6. *Coon V.J.* // Surf. Sci. 1979. V. 88. № 2–3. P. 42.
7. *Ильичев А.Н., Руфов Ю.Н.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 5. С. 1204.
8. *Garrone E., Zecchina A., Stone F.S.* // Phil. Mag. 1980. B. 42. P. 683.
9. *Yanagisawa Y., Huzymura R.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1981. V. 50. P. 209.
10. *Cordishi D., Indovina V., Occhiuzzi M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. V. 74. P. 456.
11. *Гришин В.П., Николаев И.А., Срыров В.В., Тюрин Ю.И.* // Поверхность. 1985. Т. 2. С. 61.
12. *Горовой А.В., Иванкив Л.И., Калинина Т.А., Комаровский З.П.* // Там же. 1986. Т. 7. С. 114.
13. *Yanagisawa Y.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1986. V. 55. № 10. P. 3479.
14. *Kathrein H., Freund F.* // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 5. № 11/12. P. 1155.
15. *Владимирова В.И., Руфов Ю.Н.* // Хим. физика. 1983. Т. 3. № 1. С. 90.
16. *Freund F., Knobel R., Kathrein H., Wengeler H.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1984. V. 229(B1). № 2, 3. P. 223.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2211–2215

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ БРОМИД ЛИТИЯ–ВОДА В ПОРАХ РАСШИРЕННОГО ГРАФИТА, СИБУНИТА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2000 г. Л. Г. Гордеева*, Г. Рестучча, М. М. Токарев*, Г. Каччиола**, Ю. И. Аристов***

** Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

*** Институт запасания и преобразования энергии, Мессина, Италия*

Поступила в редакцию 20.09.99 г.

Термогравиметрическим методом в интервале 30–135°C изучено сорбционное равновесие бромида лития, диспергированного в порах γ-оксида алюминия, синтетических углеродных материалов "расширенный графит" и Сибунит, с парами воды при давлении p_{H_2O} = 6.0–81.0 мбар. Установлено, что основные закономерности сорбционного равновесия дисперсного бромида лития с парами воды определяются дисперсным характером соли, и поэтому пористая структура матрицы, а не ее химическая природа, оказывает определяющее влияние на основные черты сорбции. Показано, что в матрицах со средним размером пор $D_{ср} \geq 15$ нм сорбция при малых относительных давлениях паров воды является моновариантной и приводит к образованию кристаллического моногидрата $LiBr \cdot H_2O$, а при дальнейшей сорбции происходит образование водного раствора соли, и равновесие приобретает дивариантный характер. Сорбционные свойства как кристаллогидрата, так и раствора, диспергированных в таких порах, близки к свойствам массивной системы $LiBr–H_2O$. Дивариантный характер сорбционного равновесия в порах размером $D_{ср} \leq 8$ нм во всем интервале сорбции свидетельствует о том, что кристаллический моногидрат $LiBr \cdot H_2O$ в таких порах не образуется. При сравнении с массивной системой $LiBr–H_2O$ сделан вывод, что сорбционная способность диспергированной соли повышается в области существования массивного кристаллогидрата и понижается в области существования раствора. Определены изостерические теплоты сорбции воды.

При диспергировании вещества вследствие заключения его в нанопоры твердой матрицы может происходить изменение его физико-химических свойств. Показано [1–5], что помещение хлорида кальция и бромида лития в поры мезо- и микропористых силикагелей приводит к изменению сорбционного равновесия водяной пар–соль. Основные закономерности этого равновесия одинаковы для обеих солей и сводятся к тому, что при их диспергировании в порах *мезопористого* силикагеля происходит увеличение их сорбционной способности в области существования кристаллогидратов, обусловленное большей подвижностью молекул воды в структуре дисперсных гидратов [6]. Диспергирование хлорида кальция в порах *микропористого* силикагеля вызывает изменение сорбционных свойств соли во всем интервале сорбции. При этом образования кристаллогидратов не происходит вовсе, а сорбционная способность дисперсного раствора понижается.

Цель данной работы – исследование сорбционного равновесия систем пары воды–бромид лития, диспергированный в порах различных матриц. При этом мы старались понять, каким образом влияет на основные закономерности сорбционного равновесия химическая природа матрицы и ее пористая структура. С этой целью были синтезированы композиты на основе бромида лития, импрегнированного в поры матриц, обладающих гидрофильной (оксид алюминия) и гидрофобной (графит и Сибунит) природой, а также различной пористой структурой. В работе исследовано сорбционное равновесие этих композитов с парами воды, а также проведено сравнение с изученными ранее композитами на основе мезо- и микропористых силикагелей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матрицы-хозяина использовали γ-оксид алюминия марки ИК-02-200, синтетический углеродный материал расширенный графит и синтетический пористый углерод Сибунит. Основные текстурные характеристики используемых материалов приведены в табл. 1.

Синтез композитных материалов осуществляли методом импрегнирования, следуя стандартной процедуре [1]. Получили следующие материалы: LiBr(30 мас. %)/Al_2O_3, LiBr(33 мас. %)/C (расширенный графит) и LiBr(29 мас. %)/C (Сибунит). Текстурные характеристики матриц определяли по изотермам адсорбции азота при 77 K, получен-

Таблица 1. Структурные характеристики пористых матриц, используемых для синтеза исследуемых композитных систем (по низкотемпературной адсорбции азота и ртутной порометрии)

Матрица	$s_{уд}$, м^2/г	$V_{уд}$, см^3/г	$D_{ср}$, нм
Расширенный графит	12.3 ± 1.2	3.3 ± 0.1	10^3–10^4
Сибунит	450 ± 25	0.9 ± 0.05	8 ± 2
Оксид алюминия	220 ± 13	0.7 ± 0.05	6 ± 2

Таблица 2. Изостерические теплоты сорбции паров воды ($\Delta H_{из}$, кДж/моль)

N, моль H_2O/моль LiBr	LiBr/расширенный графит	LiBr/Сибунит	LiBr/Al_2O_3
0.5	–	59.8	–
1	65.3	55.5	48.9
2	39.1	51.7	42.5
3	42.7	45.0	40.5
4	42.6	46.1	43.0
4.5	–	43.2	–
5	44.1	–	–

ным на автоматической волюметрической установке Micromeritics ASAP 1400 и методом ртутной порометрии на установке Micromeritics Pore Size 9300. Фазовый состав образцов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Karl Zeiss HZG-4C, используя CuK_α-излучение.

Сорбционное равновесие полученных образцов с водяным паром изучали термогравиметрическим методом [1] в интервале 30–135°C при давлении паров p_{H_2O} = 6.0–81.0 мбар. Сорбцию паров воды характеризовали количеством молей воды, сорбированных одним молем LiBr,

$$N = \frac{m(p_{H_2O}, T)/\mu(H_2O)}{m(LiBr)/\mu(LiBr)},$$

где $m(p_{H_2O}, T)$ – равновесное количество воды, сорбированной образцом при температуре T и давлении пара p_{H_2O}, m(LiBr) – масса бромида лития в образце, $\mu(H_2O)$ и μ(LiBr) – молярные массы воды и бромида лития соответственно.

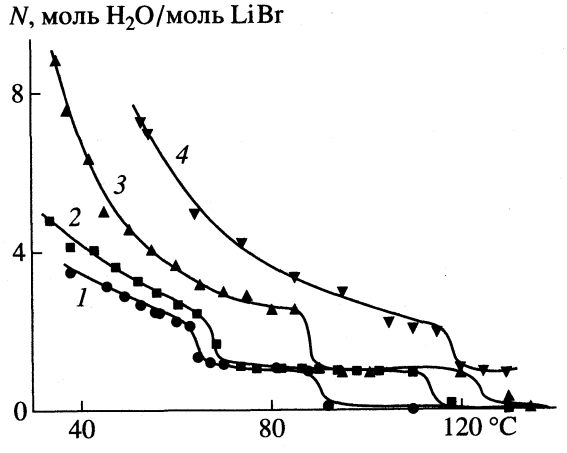


Рис. 1. Изобары сорбции воды для системы LiBr–расширенный графит при p_{H_2O} = 12.8 (*1*), 16.3 (*2*), 36.0 (*3*) и 81.0 мбар (*4*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система бромид лития–расширенный графит. Расширенный графит является макропористой матрицей со средним размером пор $D_{ср} = 10^3$–10^4 нм. Средний размер кристаллов LiBr в порах по данным РФА составляет 500–900 нм. Изобары сорбции паров воды системой бромид лития–расширенный графит, представленные на рис. 1, имеют качественно схожий вид, однако, с ростом давления происходят некоторый сдвиг и сжатие изобар вдоль оси температур. На всех изобарах имеется ярко выраженное плато при N = 1, свидетельствующее о моновариантном характере сорбции воды и образовании кристаллического моногидрата LiBr · H_2O, что характерно как для массивной системы [7], так и для бромида лития в мезопористом силикагеле [4, 5]. При температурах ниже левой границы плато равновесие приобретает дивариантный характер, что характерно для растворов солей [8–11]. При N = 2 на изобарах наблюдается плечо, указывающее на сосуществование в порах твердой и жидкой фаз. При температурах выше правой границы плато LiBr · H_2O разлагается до безводной соли.

В координатах $\ln p_{H_2O}$–$1/T$ изостеры сорбции воды представляют собой прямые, по наклону которых была определена изостерическая теплота сорбции $\Delta H_{из}$, равная 41.3 ± 2.0 кДж/моль при N = 2–5 и 65.3 ± 1.5 кДж/моль при N = 1 (табл. 2). Таким образом, так же как и для системы LiBr–мезопористый силикагель [4, 5], наблюдается увеличение изостерической теплоты сорбции воды при образовании кристаллогидрата LiBr · H_2O.

На рис. 2 приведены сорбционные данные для исследуемой системы в координатах "величина сорбции–относительная влажность $\eta = p_{H_2O}/p_0$". Все экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на одну кривую, которую условно можно считать "универсальной" изотермой сорбции. Для сравнения на рис. 2 также представлены литературные данные для водного раствора LiBr [7–11] и полученные нами для массивного кристаллогидрата LiBr · H_2O. Основные черты изобар – два участка с моно- и дивариантным характером

сорбционного равновесия – повторяются и на "универсальной" изотерме. Интересно, что данные для дисперсной и массивной системы совпадают во всем интервале сорбции, т.е. диспергирование соли до размеров 500–900 нм не влияет на сорбционные свойства ни раствора, ни кристаллогидрата соли. Гидрофобная природа матрицы (расширенного графита) также не влияет на сорбционное равновесие в системе LiBr–H_2O.

Система бромид лития–Сибунит. Синтетический уголь Сибунит является мезопористым материалом со средним диаметром пор $D_{ср}$ = 8 нм. В безводном образце методом РФА не удалось идентифицировать фазу бромида лития, что, видимо, свидетельствует об ультрадисперсном состоянии соли в порах (область когерентного рассеяния менее 5 нм).

Изобары сорбции воды системой LiBr–Сибунит, представленные на рис. 3, отличаются от таковых для систем LiBr–мезопористый силикагель и LiBr–расширенный графит. Сорбционное равновесие носит дивариантный характер во всем интервале сорбции, т.е. с увеличением температуры величина сорбции монотонно уменьшается вплоть до значений N = 0.2. Как уже отмечалось, такой дивариантный характер сорбционного равновесия характерен для растворов солей [9–11]. Отсутствие на изобарах плато, соответствующего N = 1, косвенно указывает на то, что кристаллогидрат LiBr · H_2O в порах такого размера не образуется. Это также хорошо согласуется с результатами, полученными для хлорида кальция, помещенного в поры силикагеля со средним диаметром 3.5 нм [2, 3].

В координатах $\ln p_{H_2O} - 1/T$ изостеры сорбции воды системой LiBr–Сибунит представляют собой прямые линии, наклон которых зависит от величины сорбции N. Теплота сорбции $\Delta H_{из}$, рассчитанная из изостер, равна 44.7 ± 1.5 кДж/моль для $N > 2$, т.е. в области существования раствора. С уменьшением N теплота сорбции монотонно растет, достигая 59.8 кДж/моль при N = 0.5 (табл. 2). Рост теплоты сорбции при уменьшении N, очевидно, обусловлен увеличением энергии взаимодействия между молекулами воды и ионами соли. Однако интересно отметить, что рост изостерической теплоты сорбции при уменьшении N не носит скачкообразный характер, как для предыдущей системы, где в порах образовывался кристаллический моногидрат бромида лития.

"Универсальная" изотерма сорбции паров для системы LiBr–Сибунит, представленная на рис. 4, подтверждает дивариантный характер сорбционного равновесия во всем интервале сорбции. При сравнении с данными для массивного раствора LiBr можно заметить второе отличие системы LiBr–Сибунит от систем LiBr–мезопористый силикагель и LiBr–расширенный графит. При высо-

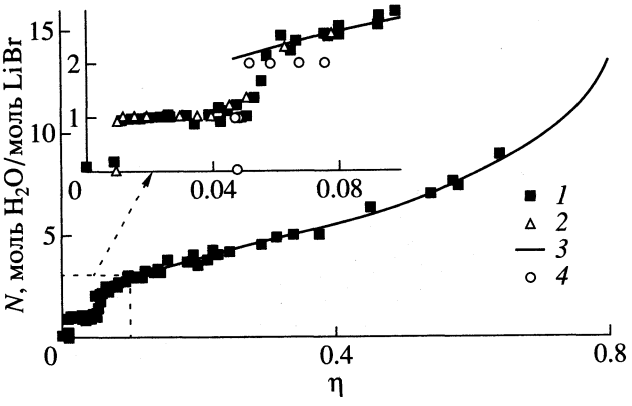


Рис. 2. "Универсальная" изотерма сорбции воды для системы LiBr–расширенный графит (*1*), массивного раствора и моногидрата LiBr (*2*), а также литературные данные для массивного раствора (*3*) и моногидрата LiBr (*4*).

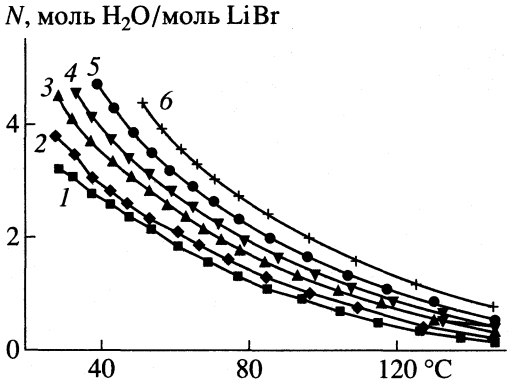


Рис. 3. Изобары сорбции воды для системы LiBr–Сибунит при p_{H_2O} = 6.4 (*1*), 10.0 (*2*), 13.8 (*3*), 19.8 (*4*), 29.5 (*5*) и 50.6 мбар (*6*).

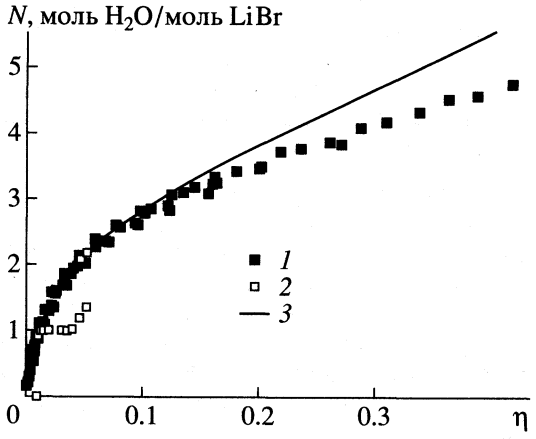


Рис. 4. "Универсальная" изотерма сорбции воды для системы LiBr–Сибунит (*1*), массивной системы LiBr–H_2O (*2*) и литературные данные для водного раствора LiBr (*3*).

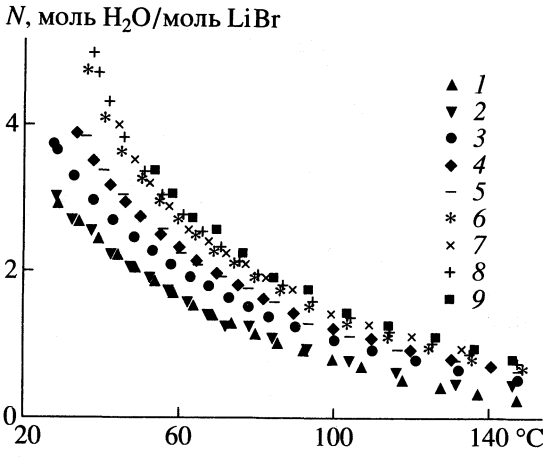


Рис. 5. Изобары сорбции воды в системе LiBr–оксид алюминия при p_{H_2O} = 6.3 (*1*), 9.9 (*2*), 13.4 (*3*), 19.6 (*4*), 25.0 (*5*), 29.6 (*6*), 35.8 (*7*), 41.4 (*8*) и 52.6 мбар (*9*).

ких значениях сорбции ($N > 2$) изотерма дисперсной системы лежит ниже изотермы массивного раствора. Следовательно, равновесное давление паров воды над раствором повышается в результате его диспергирования, что хорошо согласуется с данными для системы $CaCl_2$–микропористый силикагель [2, 3].

Система бромид лития–оксид алюминия. Оксид алюминия, используемый в качестве матрицы, обладает мезопористой структурой со средним диаметром пор $D_{ср}$ = 6 нм. Фаза LiBr в порах безводного образца не была идентифицирована методом РФА, следовательно, соль находится в порах в ультрадисперсном состоянии, так же как в системе LiBr–Сибунит. Основные черты сорбционного равновесия для систем LiBr–Al_2O_3 и LiBr–Сибунит тоже одинаковы (рис. 5): 1) сорбционное равновесие имеет дивариантный характер во всем интервале сорбции, 2) "универсальная" изотерма сорбции дисперсной системы лежит ниже изотермы сорбции массивной системы в области высоких значений влажности и выше изотермы массивной системы в области низких значений влажности.

Таким образом, полученные данные по сорбционному равновесию композитных систем на основе хлорида кальция и бромида лития, помещенных в различные пористые матрицы (мезо- и микропористые силикагели, γ-оксид алюминия, углеродные материалы – расширенный графит и Сибунит [1–5]), позволяют сформулировать общие закономерности сорбции воды дисперсными солями.

1. При диспергировании соли в матрицах, обладающих близкой пористой структурой, но различной химической природой (γ-Al_2O_3 и Сибунит) наблюдаются качественно одинаковые закономерности сорбции воды. Это указывает на слабое влияние химической природы матрицы на сорбцию воды композитной системой. Действительно, во-первых, вода сорбируется в основном солью, и вклад матрицы в общую величину сорбции не превышает 6–8% [4, 5]. Во-вторых, свойства растворов электролитов определяются, в основном, *электростатическим* взаимодействием между ионами соли, окруженными сольватными оболочками. Взаимодействие между ионами соли (LiBr, $CaCl_2$) и поверхностью пор носит дисперсионный или диполь-дипольный характер и по энергетике существенно уступает электростатическим взаимодействиям в растворе, поэтому влияние химической природы матрицы на характер сорбционного равновесия носит второстепенный характер.

2. Напротив, пористая структура матрицы оказывает определяющее влияние на закономерности сорбционного равновесия. Как и для массивной соли, равновесие для крупных кристаллитов (500–900 нм), стабилизированных, например, в матрице расширенного графита, может быть моно- и дивариантным. При этом сорбционные данные для массивной и дисперсной систем совпадают (рис. 2).

При уменьшении размера пор до 15 нм (система соль–мезопористый силикагель [1, 4, 5]) сорбционные свойства растворов остаются неизменными и совпадают со свойствами массивных растворов солей. Сорбционные свойства кристаллогидратов при этом изменяются: их сорбционная способность увеличивается по сравнению с массивными гидратами. Это увеличение, по-видимому, обусловлено тем, что подвижность молекул воды, входящих в состав гидрата, при его диспергировании повышается, как следует из данных ЯМР [6]. Действительно, за счет этого уменьшение энтропии молекулы воды при ее переходе из газовой фазы в дисперсный гидрат оказывается меньше, чем при ее связывании в более жесткую структуру массивного гидрата.

Дальнейшее уменьшение пор до размеров порядка нескольких нанометров (системы соль в микропористом силикагеле [2, 3], Сибуните и оксиде алюминия) приводит к кардинальному изменению сорбционных свойств дисперсных систем. Сорбционное равновесие приобретает черты, характерные для растворов, т.е. становится дивариантным во всем интервале сорбции (кристаллогидраты в порах малого размера не образуются, по-видимому, вследствие сильного понижения температуры их плавления или невозможности сформировать критические зародыши кристаллизации [12]). При этом раствор соли при удалении воды переходит не в кристаллическое, а в стеклоподобное состояние, состав которого может меняться непрерывно [12].

Оказывается, что сорбционная способность ультрадисперсных растворов падает, или, другими словами, равновесное давление пара над ними увеличивается. Возможная причина этого заключается в следующем. Как уже отмечалось, термодинамические свойства растворов электролитов определяются в основном электростатическим взаимодействием между ионами, окруженными сольватными оболочками. Вследствие геометрических ограничений, налагаемых стенками поры, сольватные оболочки ионов вблизи поверхности пор не могут сформироваться наиболее энергетически выгодным образом (как в массивном растворе). Поэтому химический потенциал молекул воды, входящих в эти "искаженные" оболочки, оказывается выше, чем для "нормальных" молекул воды в массивном растворе, и соответственно давление паров воды над дисперсным раствором повышается. Этот эффект становится заметным в относительно малых порах, когда их размер становится сравним с характерным размером ионной оболочки [2].

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-32312 и № 99-03-32356) и Президиум СО РАН (Молодежный грант № 3) за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia G.* // React. Kinet. Cat. Lett. 1996. V. 59. P. 325.
2. *Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia G.* // Ibid. 1996. V. 59. P. 335.
3. *Аристов Ю.И., Токарев М.М., Ди Марко Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 253.
4. *Gordeeva L.G., Cacciola G., Restuccia G., Aristov Yu.I.* // React. Kinet. Cat. Lett. 1998. V. 63. P. 81.
5. *Гордеева Л.Г., Рестучча Г., Каччиола Г., Аристов Ю.И.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1236.
6. *Токарев М.М., Козлова С.Г., Габуда С.П., Аристов Ю.И.* // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. С. 259.
7. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Lithium Eraganzungs band. // Hauptredakteur E.H. Erich Pietsch. Varlag Chemie GmbH, 1957.
8. *McNeely L.A.* // ASHRAE Trans. 1979. V. 85. P. 413.
9. *Uemura T., Hasabo S.* // Techn. Rep. Kansai Univ. 1964. V. 6. P. 31.
10. *Iyoki S., Uemura T.* // Int. J. Refrig. 1989. V. 12. P. 278.
11. *Patil K.R., Tripathi A.D., Pathak G., Katti S.S.* // J. Chem. Ing. Data. 1990. V. 35. P. 166.
12. *Aristov Yu.I., Di Marco G., Tokarev M.M., Parmon V.N.* // React. Kinet. Cat. Lett. 1997. V. 61. P. 147.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2216–2220

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.3:547.466

ЭКСТРАКЦИЯ ФЕНИЛАЛАНИНА ЖИДКИМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ

© 2000 г. И. В. Гаврилюк, З. И. Куваева, В. С. Солдатов

Национальная академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск

Поступила в редакцию 12.10.99 г.

Изучена экстракция фенилаланина (находящегося в растворах в основном в протонированной форме) жидким сульфокатионитом (раствором динонилнафталинсульфокислоты в гексане). Показано, что поглощение фенилаланина по неионному механизму вносит значительный вклад в общую экстракцию аминокислоты сульфокатионитом. Установлено, что зависимость коэффициента избирательности от эквивалентной доли фенилаланина в фазе жидкого экстрагента с удовлетворительной точностью описывается уравнением четвертой степени.

Сорбция аминокислот полимерными ионитами широко освещается в литературе [1–6]. Их ионообменная экстракция жидкими аналогами ионитов систематически не исследована и по этому вопросу имеются лишь отдельные сообщения [7, 8]. Однако в последнее время была показана перспективность использования для выделения аминокислот из водных растворов ионообменных сульфоэкстрагентов, которые обладают важным преимуществом по сравнению с сетчатыми полиэлектролитами: отсутствием полимерной матрицы, препятствующей проникновению к обменным группам больших органических ионов [9]. Появились и первые публикации, описывающие закономерности этого процесса. В работе [7] была изучена экстракция нейтральных алифатических аминокислот (A = Gly, Ala, Val, Leu) ионообменным экстрагентом (раствором динонилнафталинсульфокислоты (HD) в гептане). Было отмечено, что селективность сорбции аминокислот жидкими ионитами существенно выше, чем полимерными, а коэффициенты селективности бинарных обменов H^+–A^+ резко увеличиваются с величиной бокового радикала в молекулах алифатических аминокислот. В этой связи интерес представляет исследование ионообменной экстракции фенилаланина, имеющего большой боковой радикал с ароматической группой. В работах [3, 6] показано, что полимерная матрица полимерных катионитов затрудняет поглощение больших органических аминокислот и преимущество жидких ионитов в этом случае может быть еще бóльшим, чем для аминокислот с маленькими радикалами.

В данной работе изучена экстракция фенилаланина раствором HD в гексане из бинарных и водно-солевых растворов в условиях, когда аминокислота находится в растворе преимущественно в протонированном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали динонилнафталинсульфокислоту (HD) фирмы "Kings Organic Chemical Ltd. Connecticut". Кислотное число HD составляло 1.91 ммоль/г, (теоретическое значение 2.00). Исходный раствор фенилаланина (Phe) имел концентрацию 15 г/л, а для изучения ионообменного равновесия в области полного насыщения экстрагента аминокислотой концентрация исходного раствора Phe была 25 г/л. При изучении экстракции Phe из водно-солевого раствора исходные растворы готовили на фоне 0.1 н. раствора NaCl.

Равновесие обмена ионов H^+–Phe^+ изучали следующим образом. В термостатируемый стаканчик (20 ± 0.5°C), установленный на магнитную мешалку, вносили необходимое количество раствора аминокислоты и воды (а в случае трехионного обмена H^+–Phe^+–Na^+ вместо воды использовали 0.1 н. раствор NaCl). Объемы водной и органической фаз были постоянны и равны соответственно 30 и 20 мл. Использовали 0.1 н. гексановый раствор HD. Стаканчик плотно закрывали крышкой с отверстиями для стеклянного электрода и солевого мостика. Корректировку pH системы осуществляли добавлением 1 н. HCl. После установления заданного значения pH (в нашем случае 1.60 и 1.35) смесь перемешивали в течение 2 ч (что превосходило время, необходимое для установления равновесия). После этого перемешивание прекращали, и фазы разделялись. Для каждой экспериментальной точки опыт осуществляли в отдельном стаканчике.

Концентрацию фенилаланина в водной фазе определяли колориметрическим методом с нингидрином [10]. Количество Phe, поглощенное HD, находили по разности содержания аминокислоты в первоначальном и равновесном водных растворах. Количество ионов водорода в экстрагенте при экстракции из растворов без NaCl определя-

ли по разности общей обменной емкости, взятой для эксперимента HD, и количества поглощенного катиона Phe^+. В трехионной системе, состоящей из ионов H^+, Phe^+ и Na^+, количество ионов Na^+ в равновесном растворе находили по концентрации связанного с ним Cl^-, которую определяли в аликвоте после удаления HCl упариванием с помощью метода Мора [11]. Из общего количества ионов Cl^-, определенного титрованием, вычитали количество ионов Cl^-, пошедшее на образование Phe^+Cl^-. Сорбированное количество Na^+ определяли как разность между содержаниями Na^+ в первоначальном и равновесном растворах.

При измерении pH в области низких значений стеклянный электрод калибровали по HCl. Для этого готовили растворы с известными концентрациями H^+ (1, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05 и 0.025 н.), снимали показания pH-метра для этих растворов и строили калибровочный график, с помощью которого определяли концентрацию H^+ в каждом опыте. Влагопоглощение раствора HD в гексане определяли методом Фишера [12].

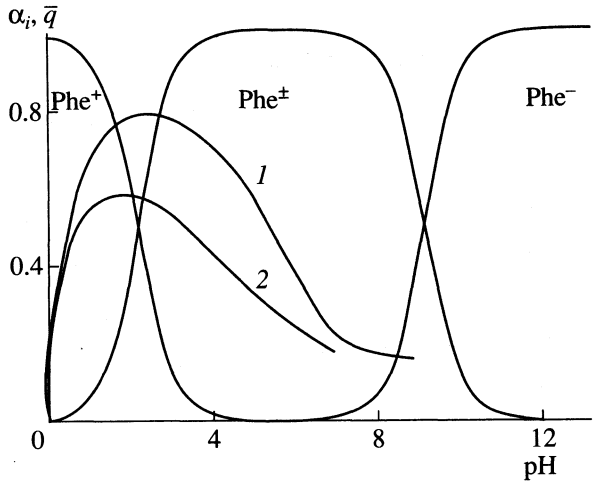


Рис. 1. Относительные мольные доли α_i различных ионных форм растворенного в воде фенилаланина в зависимости от pH и мольное отношение Phe к HD (q_{Phe}) в зависимости от pH; экстракция из водного (*1*) и водно-солевого (*2*) раствора при концентрации Phe в водной фазе 10 (*1*) и 3 ммоль/л (*2*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование экстракции Phe в бинарных системах Phe^+–H^+ проводили при pH 1.35 и 1.60, а в системе H^+–Phe^+–Na^+ – при pH 1.35. При этих условиях Phe существует, как видно из диаграммы рис. 1, в основном в катионной форме. Доля Phe^+, найденная как $\alpha = Phe^+/(Phe^+ + Phe)$, при pH 1.35 и 1.60 составляет 0.87 и 0.78 соответственно.

Сорбция аланина имеет максимум в области pH ~ 2.3, соответствующей равному содержанию в растворе катионной и цвиттер-ионной форм. Сорбция Phe продолжает оставаться высокой при pH > 4, когда в водной фазе практически отсутствует катион Phe^+, и вся аминокислота находится в цвиттер-ионной форме. Это свидетельствует о значительном вкладе в общую величину экстракции поглощения Phe по неионному механизму.

Изотермы экстракции представлены на рис. 2. Их существенное отличие от изотерм экстракции изученных ранее алифатических аминокислот состоит в том, что мольное отношение $n_{Phe}/n_{HD} = \bar{q}$ в фазе жидкого ионита приближается к 1 по мере увеличения концентрации Phe в растворе, в то время как для аминокислот с небольшими размерами молекул (Gly, Ala) экстракционные изотермы имеют плато при $\bar{q}$ = 0.55–0.8. Однако в случае полимерных ионитов сорбция аминокислот с маленькими молекулами достигает 100%-ного заполнения обменных мест, а для Phe – не достигает, что хорошо объясняется ситовым эффектом.

Расположение изотерм экстракции на рис. 2 свидетельствует о том, что ионообменный процесс вносит существенный вклад в экстракционное поглощение Phe жидким ионитом. Увеличение концентраций H^+ и Na^+ как ионов-конкурентов Phe^+ приводит к уменьшению его экстракции. Однако наряду с этим процессом при увеличении pH в растворе концентрация Phe^+ уменьшается, а $Phe^\pm$ увеличивается, поэтому нельзя с достоверностью утверждать, что увеличение экстракции Phe с ростом pH вызвано уменьшением конкурентного действия ионов водорода. Выяснить роль этого фактора можно, если учесть вклад в общую экстракцию Phe его поглощения в виде катиона Phe^+.

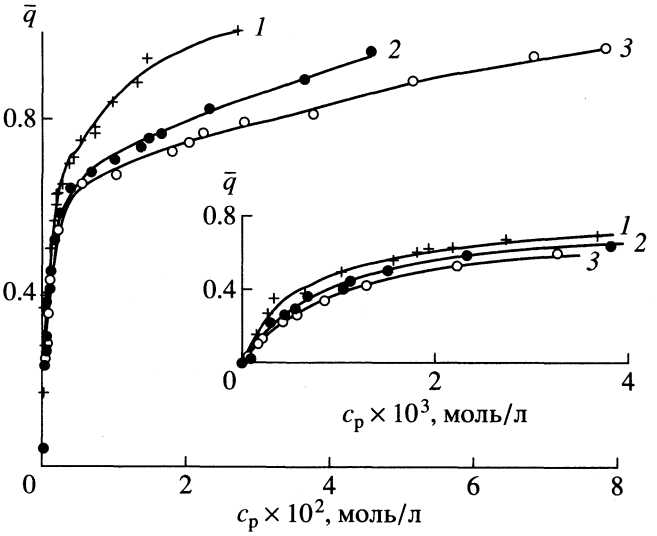


Рис. 2. Экстракция Phe при фиксированных значениях pH: *1* – 1.60, *2* – 1.35, *3* – 1.35 (на фоне 0.1 н. NaCl).

Можно полагать, что при наименьшем значении pH экстракция Phe определяется целиком

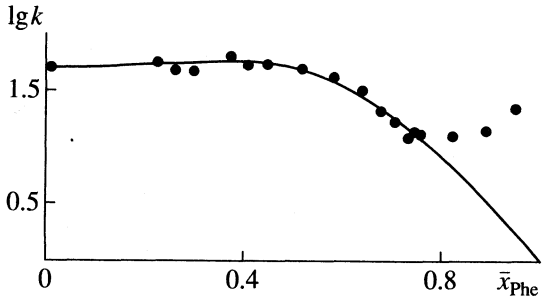


Рис. 3. Зависимость $\lg k = f(\bar{x}_{Phe})$ для равновесия H^+–Phe^+.

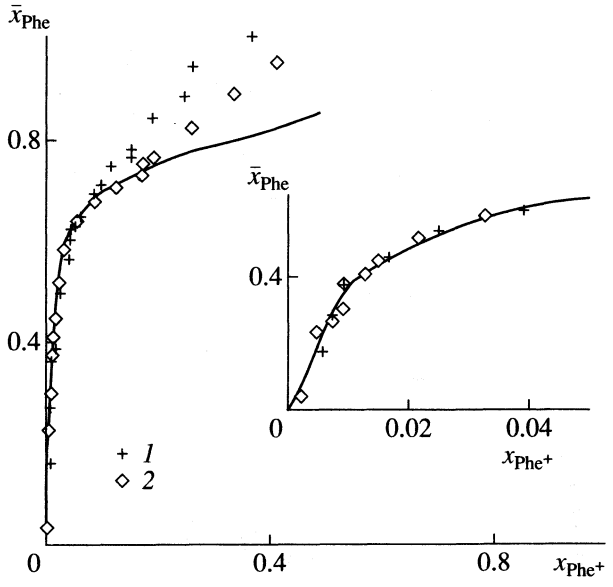


Рис. 4. Зависимости $\bar{x}_{Phe} = f(x_{Phe^+})$ при pH 1.60 (*1*) и 1.35 (*2*). Линия получена расчетом по уравнению (*7*) с константами элементарных обменов, приведенными в тексте.

ионным обменом, равновесие которого может быть представлено уравнением

$$\overline{H^+} + Phe^+ \rightleftharpoons \overline{Phe^+} + H^+.$$

При расчете коэффициента равновесия обмена H^+–Phe^+ учитывали долю фенилаланина в виде катиона. Для расчета концентрации Phe^+ (c_{Phe^+}) из общей концентрации Phe(c_{Phe}) использовали следующие уравнения:

$$c_{Phe^+} = c_{Phe}/(1 + K_1/c_{H^+} + K_1K_2/c_{H^+}^2), \quad (1)$$

$$c_{Phe^\pm} = c_{Phe}/(1 + c_{H^+}/K_1 + K_2/c_{H^+}), \quad (2)$$

где $K_1 = 2.16$ и $K_2 = 9.13$ [13] – константы диссоциации карбоксильной и аминной групп соответственно. Эквивалентная доля катионов Phe^+ в водном растворе рассчитывалась как

$$x = c_{Phe^+}/(c_{Phe^+} + c_{H^+}). \quad (3)$$

Эквивалентная доля Phe^+ в фазе ионита при экстракции из раствора с pH 1.35

$$\bar{x} = q_{Phe}/q_0, \quad (4)$$

где q_{Phe} – количество экстрагируемого Phe, мг-экв; а q_0 – полная емкость HD, мг-экв. Таким образом, допускается, что весь Phe в ионите находится в катионной форме.

На рис. 3 представлена зависимость логарифма коэффициента избирательности (k) ионообменного равновесия H^+–Phe^+ при pH 1.35 от степени заполнения Phe^+:

$$k = \bar{x}(1-x)/x(1-\bar{x}). \quad (5)$$

Так же как и для алифатических аминокислот, при $\bar{x}_{Phe} = 0$–0.75 зависимость логарифма коэффициента равновесия обмена H^+–Phe^+ хорошо описывается уравнением модели [7] в варианте, учитывающим взаимодействие обменного центра с четырьмя ближайшими соседями (рис. 3):

$$\lg k = \lg K(4,0)(1-\bar{x})^4 + 4\lg K(3,1)(1-\bar{x})^3\bar{x} + 6\lg K(2,2)(1-\bar{x})^2\bar{x}^2 + 4\lg K(1,3)(1-\bar{x})\bar{x}^3 + \lg K(0,4)\bar{x}^4, \quad (6)$$

где $K(4-j, j)$ – константы равновесия гипотетических обменов, таких, что обменный центр имеет четыре ближайших соседа, j из которых (0, 1, ..., 4) заняты катионами Phe^+.

Константы $\lg K(4-j, j)$ были найдены с помощью специально разработанной компьютерной программы и оказались равными 1.72, 1.53, 2.29, 1.38 и –0.02 для $j = 0, 1, 2, 3$ и 4 соответственно. Средняя ошибка интерполяции зависимости $\lg k = f(\bar{x}_{Phe})$ составила 0.05 ед. $\lg k$. В области $\bar{x}_{Phe}$ от 0 до 0.75 зависимость $k = f(\bar{x})$ качественно такая же, как и для алифатических аминокислот. Коэффициент равновесия почти постоянен до $\bar{x}_{Phe} = 0.5$ и уменьшается при дальнейшем увеличении $\bar{x}_{Phe}$ до 0.75.

Однако это уменьшение для Phe^+ значительно меньше, чем для алифатических аминокислот. Уменьшение k в последнем случае было настолько сильным, что полная замена H^+ на катион аминокислоты оказалась практически невозможной. Это явление объяснялось образованием прочных смешанных комплексов, включающих ионы водорода ($A^+D_m^- \cdot H^+D_n^-$), замена водорода на A^+ в которых термодинамически невыгодна.

Нет оснований полагать, что в случае Phe ситуация иная. Однако общая сорбция Phe^+ жидким ионитом достигает уже при pH 1.60 значений, соответствующих полной емкости, и имеет тенденцию превысить эту величину (рис. 4). Этому соответствует и отклонение экспериментальных точек от теоретической кривой на рис. 4, рассчитанной в предположении только ионообменного поглощения Phe^+.

При более высоких значениях $\bar{x}_{Phe}$ (≥0.75) экстракция Phe значительно выше, чем это возможно при ионообменном процессе. Следовательно, необменная сорбция Phe в виде $Phe^{\pm}$ становится существенной уже при низких pH и высокой концентрации Phe в ионите и является доминирующим процессом при более высоких pH.

Теоретическая кривая $\bar{x}_{Phe} = f(x_{Phe^+})$, рассчитанная из коэффициента равновесия путем численного решения уравнения, получаемого подстановкой уравнения (5) в (6):

$$\lg\frac{\bar{x}(1-x)}{x(1-\bar{x})} = \lg K(4,0)(1-\bar{x})^4 +$$

$$+4\lg K(3,1)(1-\bar{x})^3\bar{x} + 6\lg K(2,2)(1-\bar{x})^2\bar{x}^2 + \quad (7)$$

$$+4\lg K(1,3)(1-\bar{x})\bar{x}^3 + \lg K(0,4)\bar{x}^4,$$

по константам, найденным для pH 1.35, достаточно хорошо описывает экспериментальные данные для pH 1.35 и 1.60 до $x_{Phe} = 0.05$, $\bar{x}_{Phe} = 0.60$, когда доминирующим процессом сорбции является ионный обмен.

Если бы экстракция Phe проходила только за счет ионообменного замещения H^+ катионом Phe^+, кривые распределения на диаграмме $\bar{x}_{Phe^+} = f(x_{Phe^+})$ для различных pH должны были бы совпадать (рис. 4). На самом деле точки, относящиеся к pH 1.60, расположены выше кривой для pH 1.35, что свидетельствует о значительном вкладе необменной сорбции Phe, начиная с $x_{Phe^+} = 0.05$.

Процесс экстракции жидким ионитом аминокислот, в частности Phe, может быть осложнен и изменением структуры и размера ассоциатов ионных пар в органической фазе. Его сложный характер отражается зависимостью сорбции воды органической фазой от степени обмена H^+–Phe^+ (рис. 5). Зависимости $W = f(\bar{x}_{Phe})$ так же, как и $\lg k = f(\bar{x}_{Phe})$ выражаются уравнением четвертой степени (6). Различие кривых для разных pH показывает, что свойства ассоциатов не определяются однозначно содержанием Phe, но зависят от pH водной фазы, а следовательно, от солюбилизации HCl, влияющей на ионное состояние осмотически активных частиц внутри ассоциатов.

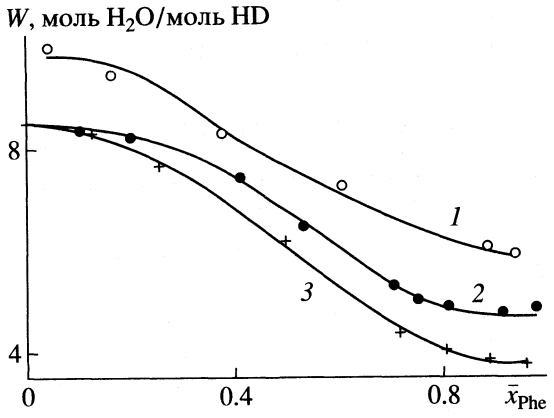


Рис. 5. Зависимости влагопоглощения (W) от состава фазы ионита ($\bar{x}_{Phe}$) при различных значениях pH системы: *1* – 1.35 (на фоне 0.1 н. NaCl), *2* – 1.35, *3* – 1.60. Кривые *2* и *3* – расчет по уравнению (6) с константами k (4–j, j), равными 8.50, 8.56, 7.80, 3.40 и 5.07 (*2*), 8.50, 8.30, 6.68, 2.92 и 3.94 (*3*) при j = 0, 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Значения k для бинарного обмена на полимерных ионитах представлены в [1–5]. Из таблицы видно, что коэффициент равновесия обмена на жидком сульфокатионите, рассчитанный нами, существенно превосходит эти значения.

Интересно сопоставить величины коэффициентов равновесия обмена H^+–Phe^+ на жидком и полимерных сульфокатионитах. В области примерного постоянства этих величин данные разных авторов не очень хорошо согласуются между собой (таблица). Как было показано в [14], HD в алифатических углеводородах по сорбции воды и избирательности обмена неорганических ионов напоминает сульфостирольный ионит с 8% дивинилбензола. Для такого ионита среднее значение коэффициента избирательности по данным раз-

Значения коэффициентов избирательности для обмена H^+–Phe^+ на различных ионитах (при $\bar{x} = 0.3$)

Ионит	k
Амберлит 252, 12% ДВБ	3.2 [2]
Амберлит IR120, 8% ДВБ	6.04 (5.9) [1]
Дауэкс 50WX8	5.04 [4]
Дауэкс 50WX4, 4% ДВБ	3.7 [3]
XUS 40232, 6% ДВБ	7.4
XUS 40260, 8% ДВБ	6.9
XUS 40197, 10% ДВБ	34.0
КУ 2 × 4	13.5 [5]
HD	52.5 (данная работа)

ных авторов составляет ~6–8, что почти на порядок меньше величины для жидкого ионита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Melis S., Markos J., Cao G., Morbidelli M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. № 6. P. 1912.
2. *Saunders M.S., Vierow J.B., Carta G.* // AICheJ. 1989. V. 35. № 1. P. 53.
3. *Jones I.L., Carta G.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. № 1. P. 107.
4. *Dye S.R., DeCarli J.P., Carta G.* // Ibid. 1990. V. 29. № 5. P. 849.
5. *Ныс П.С., Савицкая Е.М.* Физическая химия растворов. М.: Наука, 1972. С. 254–259.
6. *Самсонов Г.В., Меленевский А.Т.* Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. С. 136–146.
7. *Солдатов В.С., Куваева З.И., Бычкова В.А., Водопьянова Л.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 136.
8. *Ивахно С.Ю., Афанасьев А.В., Ягодин Г.А.* // Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Мембранная экстракция. М.: ВИНИТИ, 1990. Т. 18. С. 151–154.
9. *Куваева З.И.* // Весці Акад. Навук Беларусі. Сер. хім навук. 1997. № 2. С. 6.
10. *Кононова К.А., Фаворская И.А.* // Вестн. ЛГУ. Сер. хим. и физ. наук. 1962. Вып. 3. № 16. С. 135.
11. *Бабко А.К., Пятницкий И.В.* Количественный анализ. М.: Высш. школа, 1968. С. 411–412.
12. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. С. 166–190.
13. *Якубке Х.-Д., Ешкайт Х.* Аминокислоты. Пептиды. Белки. М.: Мир, 1985. С. 33.
14. *Soldatov V., Högfeldt E.* // Ion Exch. and Membr. 1974. V. 2. P. 13.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2221–2229

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.541.183

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ КРЕМНЕЗЕМА С ПРИВИТЫМИ ФЕНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ, АДСОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ

© 2000 г. Т. М. Рощина, Н. К. Шония, Л. Е. Китаев, К. Б. Гуревич, А. А. Казьмина

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

Поступила в редакцию 13.10.99 г.

Кремнезем с химически привитыми фенильными группами, образующими слой полимерного типа изучен с использованием методов ИК-спектроскопии, адсорбции в статических условиях и газовой хроматографии (ГХ) при малых заполнениях поверхности. Показано, что модифицирование фенилтрихлорсиланом и дополнительная обработка N,N-диметилтриметилсилиламином позволяют практически полностью связать и экранировать поверхностные силанольные группы кремнезема. Методом ГХ обнаружено участие остаточных силанолов носителя в адсорбции молекул небольших размеров. Зафиксировано изменение структурных характеристик кремнезема в процессе модифицирования, свидетельствующее в пользу образования трехмерного пространственно-сшитого покрытия. Установлено увеличение удерживаемых объемов и начальных дифференциальных теплот адсорбции алканов с одновременным уменьшением вклада специфических взаимодействий в термодинамические характеристики адсорбции, что свидетельствует о возросшей (по сравнению с исходным кремнеземом) роли дисперсионных взаимодействий на модифицированном образце.

Материалы, в состав которых входят фенильные группы, давно и успешно применяются в сорбции, концентрировании и различных вариантах хроматографии [1–4]. Несмотря на это, в литературе вопросы, связанные с исследованием структурных и адсорбционных свойств модифицированных кремнеземов с химически привитыми фенильными группами, освещены недостаточно. Известно, что из изотерм адсорбции газов и паров, измеренных в статических условиях, применяя различные теоретические модели адсорбции, можно рассчитать основные структурные характеристики адсорбентов [5]. Метод газовой хроматографии полезен для определения термодинамических характеристик адсорбции, отражающих различные типы межмолекулярных взаимодействий адсорбат–адсорбент, и может применяться для широкого набора тестовых соединений при малых концентрациях пробы, когда взаимодействием адсорбированных молекул между собой можно пренебречь [4]. Удобным средством контроля химического состава и количества привитых групп является ИК-спектроскопия [3, 4, 6]. Сочетая различные физико-химические методы исследования, можно провести более детальный анализ строения поверхности материалов и расширить представления о природе взаимодействий адсорбированных молекул с поверхностью химически модифицированных кремнеземов. Такие исследования способствуют получению адсорбентов с необходимыми для решения конкретных практических задач свойствами.

Наша работа посвящена изучению влияния химического модифицирования фенилтрихлорсиланом на структурно-геометрические и адсорбционные свойства кремнезема методами ИК-спектроскопии, адсорбции в статических условиях и газовой хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследован кремнезем (исходный носитель – Силохром С-120, Ставропольский химический завод, Россия), модифицированный фенилтрихлорсиланом в присутствии воды и дополнительно силанизированный N,N-диметилтриметилсилиламином (содержание углерода в образце 8.63%, методика получения приведена в [7]).

Инфракрасные спектры образцов, обработанных в вакууме (остаточное давление 10^{-5} мм рт. ст.) при 473 и 673 K в течение 8 ч, регистрировали на спектрофотометре UR-20 Цейс (Carl Zeiss, Германия). Дейтероводородный обмен структурных гидроксильных групп кремнеземов вели в парах D_2O при 373 K в течение 2 ч с последующим вакуумированием при указанных температурах.

Для изучения адсорбционных свойств образцов и определения параметров их пористой структуры использовали весовой статический метод с пружинными весами Мак-Бена–Бакра [8]. Этим методом при 298 K измеряли полные изотермы

Таблица 1. Параметры уравнения БЭТ ($C_{БЭТ}$) и значения удельной поверхности (s, м^2/г), рассчитанные методом БЭТ ($s_{БЭТ}$) и методом А.В. Киселева (s') из изотерм адсорбции N_2 (77 K) и C_6H_6 (298 K) для исходного кремнезема (1) и фенилкремнезема (2)

Адсорбент	N_2			C_6H_6			
	$s_{БЭТ}$	$C_{БЭТ}$	R	$s_{БЭТ}$	$C_{БЭТ}$	R	s'
1	93	103	0.999	81	15	0.993	79
2	100	35	0.999	45	7	0.995	80

Примечание. Приведены коэффициенты корреляции R для линейной зависимости в координатах БЭТ.

адсорбции–десорбции бензола и начальные области изотерм адсорбции гексана исходным и модифицированным кремнеземами. Изотермы адсорбции азота при 77 K определяли на анализаторе пор и поверхности (модель 2100 D, "Micromeritics" (Micromeritics), США). Перед измерениями образцы подвергали вакуумной термообработке при 423 K и давлении 10^{-5} мм рт. ст. в течение 20 ч.

Для оценки удельной поверхности образцов использовали уравнение БЭТ [8], а также метод определения величины удельной поверхности адсорбционной пленки s', образующейся на адсорбенте к началу капиллярной конденсации, предложенный А.В. Киселевым [9]. Определяли параметры пористой структуры – объем пор, их средний диаметр и распределение по размерам с помощью уравнения Томсона–Кельвина [5].

Газохроматографические исследования проводили при температурах от 370 до 443 K на хроматографах "Хром-5" (Chrom 5, Чехия) и "Цвет-100" (Россия) с пламенно-ионизационными детекторами, с гелием или азотом в качестве газов-носителей и со стеклянными колонками (длина 0.6–1 м и диаметр 2–2.5 мм). До исследования образцы прогревали в течение 30 ч при 473 K в токе газов-носителей. Пробы вещества вводили в виде разведенных в 2–30 раз паров в количестве 0.1–0.3 мл с помощью шприца.

В качестве тестовых соединений использовали: *н*-алканы, ароматические углеводороды, кислород- и азотсодержащие соединения. Хроматографические пики практически всех соединений были симметричны.

На исследованных образцах определяли удерживаемые объемы V_a, отнесенные к единице поверхности адсорбента, рассчитанной по уравнению БЭТ из изотерм адсорбции азота, начальные дифференциальные теплоты адсорбции q_1 и стандартные энтропии адсорбции $\Delta S^\circ_{1,c}$ в области низких заполнений поверхности. В качестве стандартного состояния выбраны единичные концентрации вещества в газовой фазе и в адсорбированном состоянии (мкмоль/см^3 и мкмоль/м^2 соответственно) [4].

Проведена количественная оценка адсорбционных свойств фенилкремнезема с помощью расчета вкладов различных групп или структурных фрагментов молекул в термодинамические характеристики адсорбции согласно аддитивной схеме в предположении, что одинаковые фрагменты будут вносить одинаковые вклады в адсорбцию [10]. При этом удерживаемый объем молекулы V_a представлен выражением:

$$\ln V_a = \sum n_i (\ln V_{ai}),$$

где V_{ai} – вклад в удерживаемый объем группы i, а n_i – число таких групп в молекуле. Аналогичным образом найдены вклады различных групп в теплоты адсорбции q_1 на разных материалах:

$$q_1 = \sum n_i q_{i,1},$$

где $q_{i,1}$ – вклад в теплоту адсорбции группы i. Для расчета $q_{i,1}$ использованы данные табл. 1.

Вклады энергии специфического взаимодействия q^{sp} в теплоту адсорбции q_1 рассчитывали, используя следующее выражение:

$$q^{sp} = q_1 - q^d,$$

где q^d – вклад дисперсионного взаимодействия в q_1. Значение q^d находили, применяя рассчитанные параметры линейной зависимости теплот адсорбции *н*-алканов от поляризуемости в приближении, что вклад q^d исследуемого соединения, способного к специфическому взаимодействию, совпадает с теплотой адсорбции, полученной подстановкой величины его поляризуемости в уравнение указанной выше линейной зависимости для *н*-алканов [11–13]. Для сравнения адсорбционных свойств фенилкремнезема и известных неполярных адсорбентов – графитированной термической сажи (ГТС) и Хромосорба-101 (включая расчет $q_{i,1}$ и q^{sp}) использованы результаты работ [10, 14, 15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектроскопическое исследование. Спектры исходного и модифицированного кремнеземов приведены на рис. 1. Видно, что в ИК-спектре немодифицированного образца, вакуумированного при 473 K, наблюдалась узкая полоса поглощения (п. п.) с максимумом при 3745 см$^{-1}$ и более широкая – в области 3500–3700 см$^{-1}$. Как известно [6], первая обусловлена колебаниями изолированных групп SiOH, тогда как вторая – возникает за счет образования слабых водородных связей между соседними, благоприятно ориентированными гидроксильными группами. Увеличение температуры вакуумирования до 673 K привело к

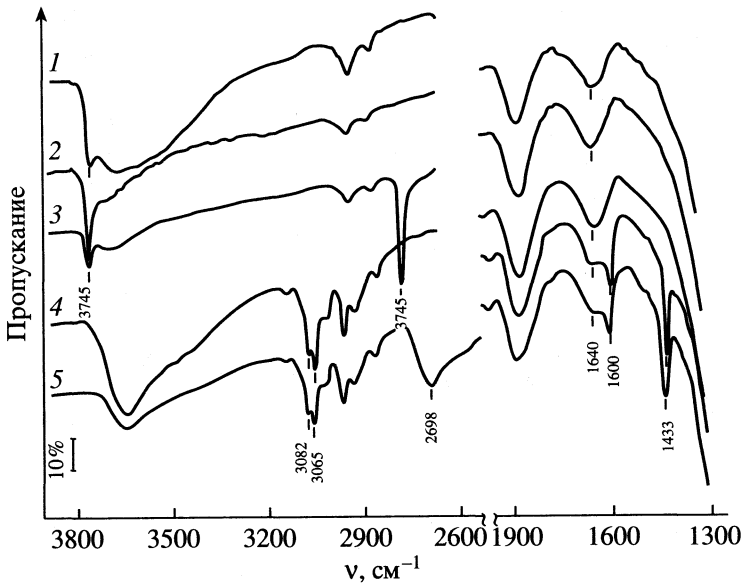


Рис. 1. ИК-спектры исходного кремнезема (*1–3*) и фенилкремнезема (*4*, *5*). Спектры *1*, *4*, *5* получены после вакуумирования образцов при 473 K; *2*, *3* – после вакуумирования при 673 K; *3* и *5* – после проведения на поверхности образцов H–D-обмена.

уменьшению интенсивности указанных п.п., причем для связанных OH-групп этот эффект более значителен. Как показано в [6], связанные слабой водородной связью силанольные группы близки по частоте колебаний к менее доступным для адсорбции молекул внутриглобульным OH-группам. Действительно, расчет отношения оптических плотностей для п. п. 3745 и ~3680 $см^{-1}$ образца исходного кремнезема, прокаленного при 673 K, до (D_i) и после (D_i') H–D-обмена: D'_{3745}/D_{3745} = = 0.35, D'_{3680}/D_{3680} = 0.63 – свидетельствует о более полном обмене изолированных групп SiOH по сравнению с внутриглобульными, т.е. о большей их доступности для адсорбции молекул.

Модифицирование кремнезема фенилтрихлорсиланом привело к практически полному исчезновению из спектра п. п. 3745 $см^{-1}$; после H–D-обмена не проявлялась и соответствующая ей п. п. Si–OD-групп 2770 $см^{-1}$. В то же время в спектре сохранялась широкая асимметричная п. п. ~3645 $см^{-1}$, обусловленная связанными водородной связью (или внутриглобульными) OH-группами. В результате обработки парами D_2O происходил частичный дейтероводородный обмен этих групп и появлялась широкая п.п. с максимумом при 2698 $см^{-1}$. Кроме того, в спектрах модифицированного образца (до и после H–D-обмена) наблюдались п. п. 3065 и 3082 $см^{-1}$, а также п.п. 1600 и 1433 $см^{-1}$, которые, согласно [16], можно отнести соответственно к валентным колебаниям C–H- и C–C-связей фенильных радикалов. Также заметно возросла интенсивность и ранее присутствовавших в спектрах индивидуального кремнезема п.п. в интервале 2850–2950 $см^{-1}$, которые обусловлены валентными колебаниями C–H-связей метильных групп, возникающих вследствие дополнительной обработки кремнезема N,N-диметилтриметилсилиламином.

Таким образом, модифицирование фенилхлорсиланом и дополнительная обработка триметилсиланом позволяют практически полностью связать или экранировать поверхностные силанольные группы, но не внутриглобульные, остающиеся не доступными для молекул модификатора. При этом на поверхности образуется достаточно плотный слой привитых фенильных групп.

Адсорбционно-структурное исследование. Полные изотермы адсорбции–десорбции бензола на исходном и модифицированном образцах характеризуются наличием петель капиллярно-конденсационного гистерезиса, расположенных в области высоких значений p/p_s (рис. 2). Из представленных на рис. 2а кривых распределения пор по размерам для обоих адсорбентов следует, что химическое модифицирование кремнезема фенильным покрытием на ~25% уменьшает общий объем пор (1.1 $см^3/г$ для исходного кремнезема и 0.8 $см^3/г$ для фенилкремнезема), смещает величину среднего диаметра пор от 55.5 до 46.5 нм и приводит к более широкому распределению пор по размерам. Столь заметное уменьшение диаметра и объема пор в результате модифицирования находится в некотором противоречии с концентрацией привитых групп, соответствующей всего 3–4 плотным "монослоям". Возможно, это связано с необычной структурой привитого слоя, обра-

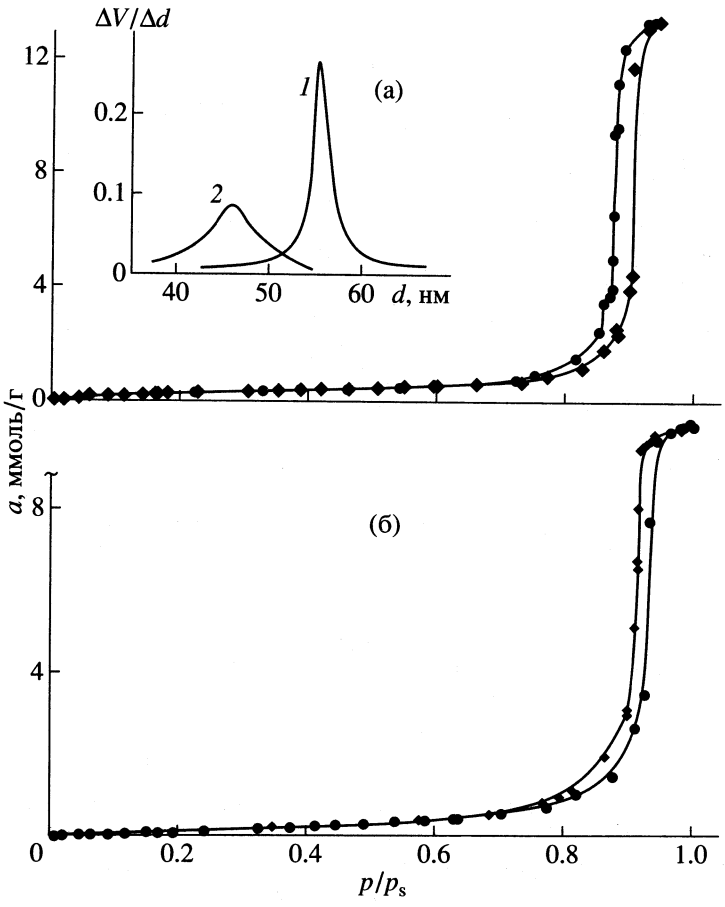


Рис. 2. Полные изотермы адсорбции бензола на исходном кремнеземе (а) и фенилкремнеземе (б) при 298 K, а также дифференциальные кривые распределения объема пор по их диаметрам для исходного кремнезема (*1*) и фенилкремнезема (*2*).

зующегося в наиболее крупных порах, доминирующих в кремнеземном носителе. Происходящая на поверхности кремнезема полимеризация молекул модификатора создает, по-видимому, в таких порах объемную, пространственно-сшитую структуру модифицирующего слоя.

Данные расчета удельной поверхности исходного и модифицированного кремнеземов по адсорбции паров азота и бензола с использованием уравнения БЭТ и значений площадки, занимаемой молекулой адсорбата в плотном монослое ω_m = = 0.162 нм^2 [5] для азота и ω_m = 0.49 нм^2 [17] для бензола, приведены в табл. 1. Там же представлены значения коэффициентов корреляции R и констант уравнения БЭТ ($C_{БЭТ}$) для всех систем адсорбат–адсорбент. Из табл. 1 следует, что модель БЭТ хорошо описывает адсорбцию азота, в пользу чего свидетельствуют достаточно высокие значения констант $C_{БЭТ}$ [5], а также коэффициентов корреляции R, близких к единице, как для системы азот–кремнезем, так и для системы азот–фенилкремнезем, причем удельные поверхности, рассчитанные по модели БЭТ, близки для двух образцов.

При переходе к системам, где в качестве адсорбата использовался бензол, можно отметить, что для исходного кремнезема значение удельной поверхности, полученное по уравнению БЭТ, близко к полученному для азота (табл. 1). Изотерма адсорбции бензола на кремнеземе спрямляется в соответствующих координатах уравнения БЭТ в интервале p/p_s от 0.005 до 0.35, но коэффициенты корреляции для этой системы хуже, чем для системы кремнезем–азот. По-видимому, это связано с довольно пологой формой изотермы бензола на кремнеземе в начальной области p/p_s (рис. 3а) и соответственно низким значением константы $C_{БЭТ}$, что приводит к большей погрешности в определении емкости монослоя a_m.

Значения $s_{БЭТ}$ по бензолу для фенилкремнезема заметно ниже соответствующих величин по азоту для фенилкремнезема и $s_{БЭТ}$ по бензолу для исходного носителя (табл. 1). Такое расхождение может быть связано с несколькими причинами. Во-первых, следует отметить очень низкие значе-

ния константы $C_{БЭТ}$, что увеличивает погрешность при определении a_m (табл. 1). Кроме того, высока вероятность того, что в этом случае значение площадки, занимаемой молекулой бензола в монослое (0.49 нм^2), неприменимо. Так, в работах [18,19] было показано, что при изменении характера межмолекулярных взаимодействий и механизма адсорбции в результате химического модифицирования поверхности этот параметр может меняться в 2–3 раза вследствие более рыхлой упаковки молекул адсорбата в монослое на поверхности модифицированного адсорбента. Выше отмечалось, что для систем азот–кремнезем и азот–фенилкремнезем подобного эффекта не наблюдается. Возможно, это связано с предположением об образовании на поверхности фенилкремнезема объемной структуры модифицирующего слоя, которая может быть легко проницаема для молекул азота (кинетический диаметр 0.36 нм), в то время как проникновение молекул бензола (кинетический диаметр 0.59 нм) в ее объем затруднено. Данные расчета удельной поверхности адсорбционной пленки бензола s' по методу А.В. Киселева [9], не требующего использования значения ω_m, приводит к близким между собой величинам s' для исходного и модифицированного кремнеземов. Рассчитанные из той части изотерм бензола, которая соответствует полислойной адсорбции и где химическая природа поверхности уже не играет той роли, что в области малых заполнений, величины s' сближаются с данными по азоту. Однако можно отметить, что различие в значениях s' по бензолу и $s_{БЭТ}$ по азоту увеличивается при модифицировании. Это коррелирует с предположением о большей проницаемости привитого слоя для молекул азота.

В дальнейшем для оценки удельной поверхности образцов мы использовали данные по азоту, выбор которого наиболее традиционен ввиду высоких значений $C_{БЭТ}$, даже при изменении природы поверхности в связи с ее модифицированием.

Изменения, происходящие в химии поверхности при модифицировании кремнезема фенилсиланом, проявляются при сопоставлении начальных областей изотерм адсорбции бензола и гексана (рис. 3). Известно, что исходным кремнеземом бензол адсорбируется сильнее гексана за счет способности к дополнительному взаимодействию с гидроксильными группами поверхности с образованием связи типа водородной [11]. Модифицирование приводит к заметному уменьшению величин адсорбции бензола по сравнению с исходным носителем, поскольку силанольные группы поверхности кремнезема замещаются и экранируются фенильными группами. Вследствие этого наблюдаются сильное уменьшение вклада специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции и значительное снижение полярности

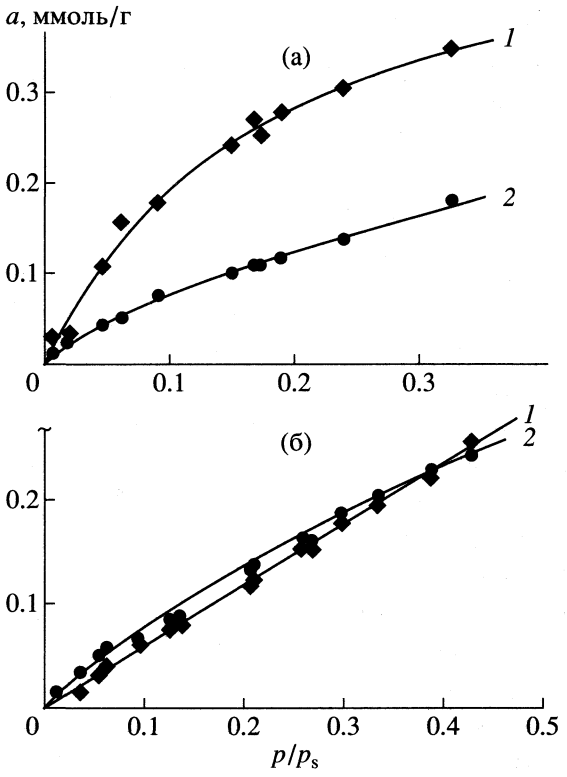


Рис. 3. Изотермы адсорбции бензола (а) и гексана (б) на исходном кремнеземе (*1*) и фенилкремнеземе (*2*) в начальной области p/p_s при 298 K.

поверхности адсорбента. Кроме того, при адсорбции бензола на модифицированной поверхности возможно возрастание энергии отталкивания при взаимодействии π-электронов молекул бензола с π-электронами привитого фенильного радикала, чего не наблюдается при адсорбции гексана. Происходящее при этом снижение общей энергии адсорбции влечет за собой заметное падение величин адсорбции бензола при переходе от исходного кремнезема к фенилкремнезему.

В отличие от адсорбции бензола, изотерма адсорбции гексана на фенилсилохроме в начальной области p/p_s идет несколько выше, чем на исходном кремнеземе (рис. 3б). Это свидетельствует о некотором усилении дисперсионных взаимодействий гексана с поверхностью адсорбента при переходе к модифицированному образцу. Заметное уменьшение полярности поверхности после модифицирования подтверждается близостью величин адсорбции бензола и гексана на фенилкремнеземе.

Таким образом, проведенное исследование показало, что модифицирование кремнезема фенилтрихлорсиланом при дополнительной обработке N,N-диметилтриметилсилиламином хорошо экранирует остаточные гидроксильные группы поверхности носителя и приводит к созданию по-

Таблица 2. Значения удерживаемых объемов (V_a, $см^3/м^2$) при 403 K, теплот адсорбции (q_1, кДж/моль) и энтропии адсорбции ($\Delta S^\circ_{1,c}$, Дж/(мольK)) на исходном (1) и модифицированном (2) силохромах, а также на ГТС (3) [10] и полимерном сорбенте Хромосорб-101 (4) [14, 15]

№	Адсорбат	1			2			3			4
		V_a	q_1	$-\Delta S^\circ_{1,c}$	V_a	q_1	$-\Delta S^\circ_{1,c}$	V_a	q_1	$-\Delta S^\circ_{1,c}$	q_1
1	Пентан	0.021	26.8	107	0.029	31.1	116	0.377	33.5	99	43.1
2	Гексан	0.039	30.8	109	0.055	38.6	129	1.430	38.4	101	49.4
3	Гептан	0.070	33.6	113	0.112	45.9	140	4.933	44.0	104	56.0
4	Октан	0.127	39.2	123	0.221	52.6	152	16.88	49.4	107	62.4
5	Нонан	0.230	44.3	132	0.453	57.3	160	54.78	55.6	113	68.6
6	Декан	0.420	49.9	140	0.935	62.4	164	194.4	60.2	114	–
7	Диэтиловый эфир	1.205	60.6	158	0.050	46.1	–	0.258	32.0	99	47.3
8	Этилацетат	2.923	60.6	–	0.106	51.8	156	0.346	35.0	104	52.3
9	Ацетон	1.756	59.2	–	0.108	48.0	146	0.088	28.0	98	40.6
10	Метилэтилкетон	2.850	65.1	–	0.131	53.7	159	0.242	33.0	102	47.2
11	2-Метилпропан-2-ол	0.300	–	–	0.065	47.1	147	–	–	–	–
12	Пропан-1-ол	–	–	–	0.114	57.4	170	0.118	31.0	103	48.5
13	Бензол	0.116	39.0	130	0.074	40.0	130	0.993	36.2	98	45.1
14	Толуол	0.252	45.9	134	0.146	48.5	145	5.177	44.4	105	51.8
15	Этилбензол	0.461	52.0	145	0.311	52.1	148	10.58	47.9	107	57.2
16	Ацетонитрил	0.817	52.7	142	0.100	51.6	156	0.052	23.0	90	–
17	Нитрометан	0.389	47.2	134	0.069	49.4	153	0.062	26.0	96	41.4

верхности, близкой к неполярной, по отношению к изученным адсорбатам.

Газохроматографическое исследование. С помощью метода газовой хроматографии (ГХ) определены термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) разных классов органических соединений на исходном и модифицированном кремнеземах. Как видно из табл. 2, модифицирование поверхности привело к заметному увеличению q_1 и V_a *н*-алканов, способных только к дисперсионному взаимодействию с поверхностью практически любой химической природы. В табл. 2 приведены также термодинамические характеристики адсорбции на известных неполярных хроматографических материалах: ГТС [10] и сополимере стирола с дивинилбензолом Хромосорбе-101 [14, 15]. Наиболее высокие значения теплот адсорбции для *н*-алканов на Хромосорбе-101 можно объяснить, если учесть наличие достаточно большого количества микропор, характерного для полимерных материалов. Несмотря на возможное удаление адсорбирующихся молекул от поверхности кремнезема с закрепленным слоем фенильных групп, к особенностям фенилкремнезема, по сравнению с ранее исследованными модифицированными кремнеземами [20], относятся очень высокие значения теплот адсорбции *н*-алканов (значения q_1 практически такие же, как и на высокоэнергетической в отношении насыщенных углеводородов поверхности ГТС), хотя величины V_a много меньше, чем на ГТС.

В связи с этим при рассмотрении механизма взаимодействия адсорбирующихся молекул с поверхностью модифицированного кремнезема следует, по-видимому, учитывать энтропийный фактор. Действительно, экспериментальные значения стандартной энтропии адсорбции на фенилкремнеземе много ниже, чем на ГТС, и ниже, чем на исходном носителе. Известно, что стандартные энтропии адсорбции для углеводородов на ГТС практически равны рассчитанным из теоретической модели полностью свободного движения адсорбированных молекул вдоль поверхности (модели нелокализованной адсорбции) [21]. Следовательно, полученные результаты указывают на то, что немаловажное значение в механизме удерживания на модифицированном кремнеземе играет проницаемость привитого слоя для молекул адсорбатов. Это может обеспечивать рост теплоты адсорбции за счет боковых взаимодействий с привитыми фенильными группами и падение энтропии адсорбции вследствие уменьшения подвижности молекул, "растворяющихся" в слое модификатора.

Теплоты адсорбции соединений, имеющих π-связи или функциональные группы, на фенилкремнеземе много выше, чем на ГТС, и в ряде случаев выше, чем на Хромосорбе-101. Удерживаемые объемы таких соединений значительно уменьшаются при переходе от исходного кремнезема к фенилкремнезему, хотя изменения в теплотах адсорбции менее заметны (за исключением диэтилового эфира, этилацетата и кетонов, молекулы которых способны к образованию наиболее сильной водородной связи среди использованных в работе тестовых адсорбатов). Это связано с замещением и экранированием активных силанольных групп поверхности кремнезема углеводородными радикалами.

В нашей работе была предпринята попытка оценки теплот адсорбции бензола и гексана с использованием константы уравнения БЭТ ($C_{БЭТ}$). Известно, что константа $C_{БЭТ}$ связана с теплотой адсорбции $q_{БЭТ}$ следующим образом:

$$C_{БЭТ} \cong e^{(q-L)},$$

где L – теплота конденсации [22]. Рассчитанные из $C_{БЭТ}$ значения теплот адсорбции на исходном кремнеземе оказались равны 32 и 38 кДж/моль для гексана и бензола соответственно, а на фенилкремнеземе 33 и 37 кДж/моль для этой же пары соединений. Сопоставление с результатами газо-хроматографических измерений (табл. 3) показывает, что существует согласие между величинами теплот адсорбции, полученными по данным разных методов. Отметим, что удерживаемый объем гексана увеличивается при переходе от исходного к модифицированному образцу, в то время как удерживаемый объем бензола падает. Это также хорошо согласуется с данными адсорбционных измерений (рис. 3). Аналогичная картина наблюдается и в изменении удерживаемых объемов других *н*-алканов и ароматических углеводородов при переходе от исходного к модифицированному образцу (табл. 2).

С целью более детального изучения механизма взаимодействия органических соединений с поверхностью разных материалов на основе аддитивной схемы был проведен расчет вкладов различных групп или структурных фрагментов молекул в теплоты адсорбции (табл. 3). Следует еще раз обратить внимание на необычные свойства фенилкремнезема, а именно на высокий вклад в теплоты адсорбции углеводородных групп, особенно вклад групп $-CH_2-$, представляющий собой меру дисперсионного взаимодействия. Вклады CH_2-групп в теплоту адсорбции на фенилкремнеземе почти такие же, как и на Хромосорбе-101, и превосходят полученные на ГТС и тем более на исходном носителе. Модифицирование поверхности как правило не приводит к уменьшению вкладов функциональных групп в теплоту адсорбции, за исключением эфирных и кетонных групп, что, по-видимому, связано с более высокой энергией дисперсионных сил на фенилкремнеземе по сравнению с исходным носителем. Однако величины этих вкладов на фенилкремнеземе больше, чем на неполярных адсорбентах – ГТС и Хромосорбе-101. Это вполне закономерно в случае углеродных материалов, поскольку ГТС относят к наиболее неполярным адсорбентам в ГХ [4]. Относительно низкие значения вкладов кислород- и азотсодержащих функциональных групп в теплоты адсорбции молекул на Хромосорбе-101 по сравнению с фенилкремнеземом можно объяснить, если учесть, что в состав полимерного сорбента входят не только фенильные группы, но и большое количество метиленовых звеньев, которые также принимают участие в адсорбционном процессе. Хорошая корреляция между рассчитанными и экспериментальными данными свидетельствует о том, что метод расчета вкладов отдельных фрагментов молекулы в термодинамические характеристики адсорбции может быть полезным как для сравнительной характеристики свойств поверхности различных материалов, так и для приблизительного предсказания данных по теплотам адсорбции (рис. 4).

Таблица 3. Вклады молекулярных групп (q_i) в теплоту адсорбции (q_1, кДж/моль) на исходном кремнеземе (1), фенилкремнеземе (2), ГТС (3) и Хромосорбе-101 (4)

Группа	1	2	3	4
$-CH_2-$	4.6	6.3	5.4	64
$-CH_3$	6.0	6.8	8.6	12.0
–Ph	40.7	40.2	34.9	39.3
–O–	38.4	19.9	4.0	10.5
$-NO_2$	41.3	42.2	17.4	29.4
–CN	46.8	44.6	14.4	–
–OH	–	36.4	12.4	23.9
=C=O	43	33.8	10.6	16.6
–COO–	39	32.0	12.4	22.0

Метод расчета вкладов функциональных групп в термодинамические характеристики адсорбции удобно использовать для получения дополнительной информации о взаимодействии молекул с остаточными силанольными группами поверхности и группами, образовавшимися при гидролизе непрореагировавших Si–Cl-связей модификатора. На рис. 5 приведены зависимости вкладов функциональных групп, полученные на фенилкремнеземе при двух температурах, от площадки ω, которую может занимать молекула на поверхности адсорбента (величина ω рассчитана из плотности жидкого адсорбата), для ряда кислородсодержащих соединений. Анализ данных рис. 5 показывает, что уменьшение размеров молекул (ω <

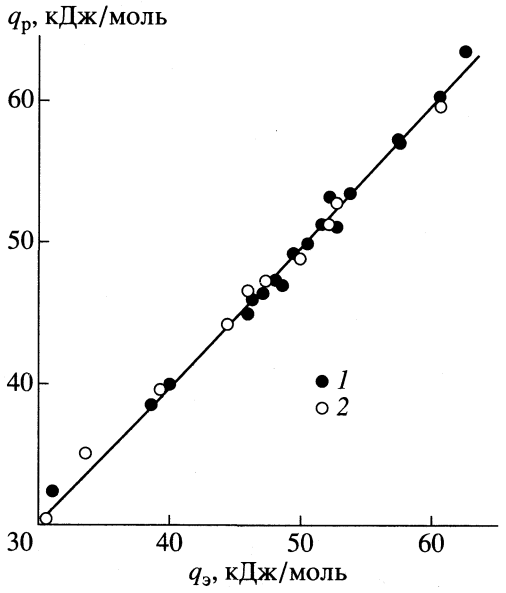


Рис. 4. Соотношение между экспериментальными ($q_э$) и рассчитанными ($q_р$) значениями теплот адсорбции на фенилкремнеземе (*1*) и исходном (*2*) носителе.

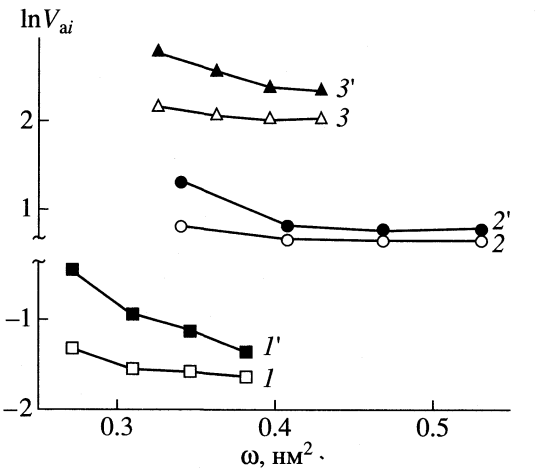


Рис. 5. Зависимости вкладов функциональных групп в удерживание на фенилкремнеземе от площадки молекулы ω для *н*-спиртов (*1*, *1'*: пропан-1-ол, бутан-1-ол, пентан-1-ол, гексан-1-ол), простых эфиров (*2*, *2'*: диэтиловый, дипропиловый, дибутиловый, дипентиловый) и сложных эфиров (*3*, *3'*: этилацетат, пропилацетат, бутилацетат, амилацетат) при 403 (*1'–3'*) и 423 K (*1–3*).

< 0.4 нм^2) приводит к росту вкладов функциональных групп в удерживание. При этом снижение температуры способствует усилению указанной тенденции.

Следовательно, можно предположить, что уменьшение размеров молекул сопровождается закономерным увеличением пространственной доступности остаточных силанольных групп, причем чем ниже температура, тем выше роль взаимодействия по типу водородной связи с этими группами. Данные результаты хорошо согласуются с исследованиями влияния температуры на энергию водородной связи кислородсодержащих соединений с поверхностью кремнезема [23]. Таким образом, рассматривая возможности применения фенилкремнезема в аналитической практике, следует иметь в виду, что указанный адсорбент скорее подходит для исследования молекул с относительно большими размерами и/или при достаточно высокой температуре.

Таблица 4. Вклады специфических взаимодействий (q^{sp}, кДж/моль) в теплоту адсорбции q_1 на исходном кремнеземе (1), фенилкремнеземе (2) и Хромосорбе-101 (3)

Адсорбат	1	2	3	Адсорбат	1	2	3
7	36	18	8	13	12	6	0.6
8	38	22	–	14	14	8	0.7
9	45	28	10	15	16	6	–
10	46	27	10	16	42	38	–
11	–	19	–	17	35	34	16
12	–	36	16				

Примечание. Нумерацию адсорбатов см. табл. 2.

С целью исключения роли дисперсионной составляющей взаимодействия, диапазон изменения которой, как показано, весьма широк на исследованных образцах, рассчитаны вклады энергии специфического взаимодействия q^{sp} в общую величину теплоты адсорбции с применением подходов, предложенных в работах [11–13], (табл. 4). Как и следовало ожидать, модифицирование поверхности кремнезема привело к существенному уменьшению величин q^{sp} соединений, способных к образованию достаточно сильных водородных связей. Согласно этому подходу, фенилкремнезем представляет собой более полярный материал, чем Хромосорб-101, для которого получены более низкие значения q^{sp}. Это хорошо согласуется с данными, полученными с помощью расчета вкладов функциональных групп в теплоты адсорбции, и с результатами работы [7], в которой для оценки полярности химически модифицированного кремнезема по сравнению с другими хроматографическими материалами использовали наиболее традиционный для ГХ подход, а именно сопоставление индексов удерживания молекул с локализованной на отдельных атомах или связях электронной плотностью.

Однако, сравнивая адсорбционные свойства фенилкремнезема и Хромосорба-101, необходимо учитывать не только влияние остаточных силанольных групп, но и относительно более высокую концентрацию фенильных радикалов на поверх-

ности модифицированного кремнезема. Поэтому было бы интересно продолжить сопоставление хроматографических характеристик фенилкремнезема с близкими по химической природе неподвижными фазами для газожидкостной хроматографии, такими, например, как полифенилсилоксаны.

Суммируя результаты, полученные с помощью разных физико-химических методов, можно сделать вывод, что газовая хроматография является более чувствительным методом исследования остаточной неоднородности поверхности химически модифицированных кремнеземов, поскольку очевидно, что при получении фенилкремнезема остается небольшое количество силанольных групп, которые не всегда могут быть обнаружены с помощью методов ИК-спектроскопии или адсорбции в статических условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Супина В.Р.* Насадочные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1977. С. 150.
2. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Е.И. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1970. С. 88.
3. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. С. 144.
4. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. С. 200.
5. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. С. 66.
6. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. С. 93.
7. *Roshchina T.M., Gurevich K.B., Fadeev A.Y.* // Adsorption Sci. & Techn. 1998. V. 16. № 5. P. 319.
8. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 108.
9. *Киселев А.В.* // Успехи химии. 1945. Т. 14. С. 367.
10. *Давыдов В.Я., Рощина Т.М., Филатова Г.Н., Хрусталева Н.М.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1680.
11. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. С. 103.
12. *Dong S., Brendle M., Donnet J.B.* // Chromatographia. 1989. V. 28. P. 469.
13. *Donnet J.B., Park S.J.* // Carbon. 1991. V. 29. P. 955.
14. *Gvozdovich T.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I.* // Chromatographia. 1973. V. 6. P. 179.
15. *Gvozdovich T.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I.* // Ibid. 1978. V. 11. P. 137.
16. *Осипов В.Г., Силкина Н.Н., Баукова Г.Г., Чернышев Е.А.* Спектры и хроматограммы элементоорганических соединений. ИК- и УФ- спектры фенилсиланов. М.: Химия, 1976. Вып. 1. С. 11.
17. *Исирикян А.А., Киселев А.В.* // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 9. С. 2127.
18. Адсорбция и пористость / Под ред. Н.Е. Неймарка. М.: Наука, 1976. С. 27.
19. *Карнаухов А.П.* // Тр. V Всес. совещания по адсорбентам. Л.: Наука, 1985. С. 55.
20. *Сердан А.А., Никитин Ю.С., Староверов С.М., Лисичкин Г.В.* // Журн. физ. химии. 1986. № 1. Т. 60. С. 147.
21. *Лопаткин А.А.* // Там же. 1997. Т. 71. С. 916.
22. Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1963. Т. 1. С. 449.
23. *Кокунова Е.Ю., Ланин С.Н., Никитин Ю.С., Шония Н.К.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1680.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2230–2235

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ: АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОСРЕДСТВОМ КООРДИНАЦИОННЫХ И ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

© 2000 г. Н. В. Николенко, В. Г. Верещак, А. Д. Грабчук

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила в редакцию 25.10.99 г.

На основании адсорбционных и спектроскопических исследований определена природа взаимодействия органических молекул с поверхностью диоксида циркония. Установлено, что фенолы и карбоновые кислоты адсорбируются в ионной форме вследствие донорно-акцепторного взаимодействия с поверхностными ионами Zr(IV); ароматические амины и гетероциклические азотсодержащие соединения адсорбируются из водных растворов посредством водородных связей с поверхностными гидроксильными группами оксида.

Синтез высококачественной керамики на основе диоксида циркония с воспроизводимыми технологическими свойствами возможен при использовании мелкокристаллических монодисперсных исходных порошков ZrO_2. Их получение золь-гельным методом затруднено вследствие необратимого агрегирования частиц гидроксида [1]. С целью устранения неравномерного агрегирования применяют органические соединения, избирательно адсорбирующиеся на поверхности частиц и тем самым препятствующие их агрегации [2]. Выбор соединений, позволяющих изменить степень агрегации золя оксида, возможен на основании исследования взаимодействия органических молекул с его поверхностью.

Как известно [3], повышенной адсорбционной активностью по отношению к ZrO_2 обладают оксибензолы (например, пирокатехин, пирогаллол) и карбоновые кислоты (бензойная, салициловая и их производные). На основании сопоставления удельных поверхностей оксида и размеров органических молекул был сделан вывод, что эти соединения адсорбируются в молекулярной форме с образованием водородных связей с поверхностными ОН-группами оксида. По данным [4], избирательной адсорбцией на ZrO_2 обладают соединения с адиабатическими потенциалами ионизации 7.1, 7.95 и 9.6 эВ. В [5] был сделан вывод, что наибольшей поверхностной активностью на ZrO_2 обладают молекулы с энергией незанятых орбиталей –7.2 эВ. При этом адсорбция была описана как донорно-акцептоное взаимодействие высших занятых молекулярных орбиталей активных центров поверхности оксида и низших свободных молекулярных орбиталей адсорбатов.

По нашему мнению, выяснить природу адсорбции органических молекул на диоксиде циркония можно на основании исследования материальных балансов для адсорбируемых частиц, а также ионов H^+ и OH^-, являющихся потенциалопределяющими ионами оксида. Известны примеры использования данных о составе растворов для определения формы адсорбированных частиц [3]. К сожалению, возможности этого метода до сих пор не реализованы должным образом, что обусловлено, по-видимому, сложностью интерпретации совокупности данных по гидролитическим, ионообменным, диссоциативным и адсорбционным равновесиям, имеющим место при адсорбции в водных растворах.

В настоящей работе исследованы материальные балансы процессов адсорбции на диоксиде циркония ряда ароматических и гетероциклических соединений с функциональными группами –OH, –COOH и $–NH_2$. Предполагали, что электронодонорные атомы кислорода и азота, способные образовывать водородные связи, а также координироваться с ионами Zr(IV), обусловливают избирательность адсорбции органической молекулы.

На основании анализа адсорбционных измерений и электронных спектров диффузного отражения адсорбированных молекул сделан вывод о том, что адсорбция полярных молекул на диоксиде циркония достаточно хорошо описывается в рамках модели реакций с зарядовым контролем [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбцию органических веществ изучали в статических условиях из растворов с концентрациями 5×10^{-4}–1×10^{-2} М. К 1 г оксида приливали 10–20 мл раствора органического соединения, содержащего в качестве фонового электролита 0.1 М KCl. Кислотность растворов изменяли введением HCl и KOH. Смеси выдерживали при периодическом перемешивании в течение суток

Адсорбционные константы уравнения Ленгмюра и энергия Гиббса адсорбции органических веществ на диоксиде циркония при pH 4 ± 0.3

Соединение	Формула	B, л/моль	$\Gamma_м$, мкмоль/г	$-\Delta G_{адс}$, кДж/моль
Кислородсодержащие				
Бензойная кислота	C_6H_5COOH	258	28.6	23.3
4-Нитробензойная кислота	$NO_2C_6H_4COOH$	1000*	–	26.6
3,5-Динитробензойная кислота	$(NO_2)_2C_6H_3COOH$	1000*	–	26.6
Пикриновая кислота	$(NO_3)_3C_6H_4OH$	269	18.3	23.4
Фенол	C_6H_5OH	42	32.0	18.9
п-Крезол	$CH_3C_6H_5OH$	20*	–	17.1
Резорцин	$C_6H_4(OH)_2$	258	29.0	23.2
Пирокатехин	$C_6H_4(OH)_2$	373	31.9	24.2
Пирогаллол	$C_6H_3(OH)_3$	814	28.8	26.1
α-Нафтол	$C_{10}H_7OH$	54	22.5	19.5
Азотсодержащие				
Анилин	$C_6H_5NH_2$	25	30.1	17.6
м-Толуидин	$CH_3C_6H_4NH_2$	24	27.8	17.5
α-Нафтиламин	$C_{10}H_7NH_2$	13*	–	16.0
Пиридин	C_5H_5N	25	34.3	17.6
2,6-Лутидин	$(CH_3)_2C_5H_3N$	81	28.0	20.5
4-Пиколин	$CH_3C_5H_4N$	82	28.9	20.5

* Вследствие малой растворимости в воде или малой поверхностной активности адсорбционная константа рассчитана из константы Генри ($K = \Gamma/c_p$ при $c_p \longrightarrow 0$).

и разделяли центрифугированием. Концентрации растворов определяли спектрофотометрически и по их изменению рассчитывали величины адсорбции. Среднее квадратичное отклонение измерений не превышало 0.12 мкмоль/г для величины адсорбции и 12 л/моль для адсорбционных констант уравнения Ленгмюра.

В качестве адсорбента использовали порошок диоксида циркония, полученный путем осаждения аммиаком гидроксида циркония из водного раствора его азотнокислой соли, с последующими отмывкой осадка, сушкой, прокаливанием в течение 2 ч при 750°C и мокрым помолом в шаровой мельнице. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что исследуемые образцы ZrO_2 представляют собой моноклинную модификацию оксида.

Удельная поверхность порошка диоксида циркония, определенная методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, составила 12.8 м^2/г. Поверхность по данным адсорбции бензойной кислоты из водных растворов – 10.4 м^2/г (площадь одной молекулы при планарной ориентации 0.58 нм^2). Органические соединения перед исследованиями подвергали дополнительной очистке путем перегонки или перекристаллизации.

Электронные спектры адсорбированных соединений изучали на спектрофотометре "Specord M40" в отраженном диффузно-рассеянном свете. Порошки таблетировали, и в каждом случае по их поверхности проводили коррекцию оптической нулевой линии для последующего вычитания спектра поглощения подложки. Все измерения выполняли при 18 ± 2°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных измерений установлено, что изотермы адсорбции всех изученных соединений имеют L-форму по классификации Джайлса и сотр. и хорошо подчиняются линейной форме изотермы Ленгмюра в координатах 1/Г–1/c. В интервале pH 3–6 адсорбция аминов, фенолов и гетероциклических соединений уменьшается в относительно малой степени (на 5–10%), но с дальнейшим ростом pH уменьшается значительно быстрее, достигая минимального значения вблизи точки нулевого заряда оксида (pH_0 6.40). Адсорбция карбоновых кислот монотонно уменьшается во всем изученном диапазоне pH и практически отсутствует при pH > 7.5. Результаты расчетов адсорбционных констант (B) и значений адсорбции при монослойном заполнении поверхности ($\Gamma_м$) (в соответствии с формализмом изотермы Ленгмюра) представлены в таблице.

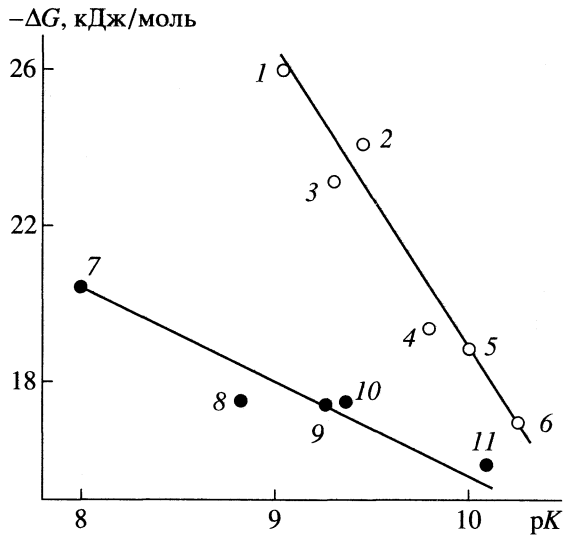


Рис. 1. Зависимости энергии Гиббса адсорбции от pK_a и pK_B молекул органических соединений: *1* – пирогаллол, *2* – пирокатехин, *3* – резорцин, *4* – α-нафтол, *5* – фенол, 6 – *п*-крезол, *7* – 4-пиколин, *8* – пиридин, *9* – *м*-толуидин, *10* – анилин, *11* – 1-нафтиламин.

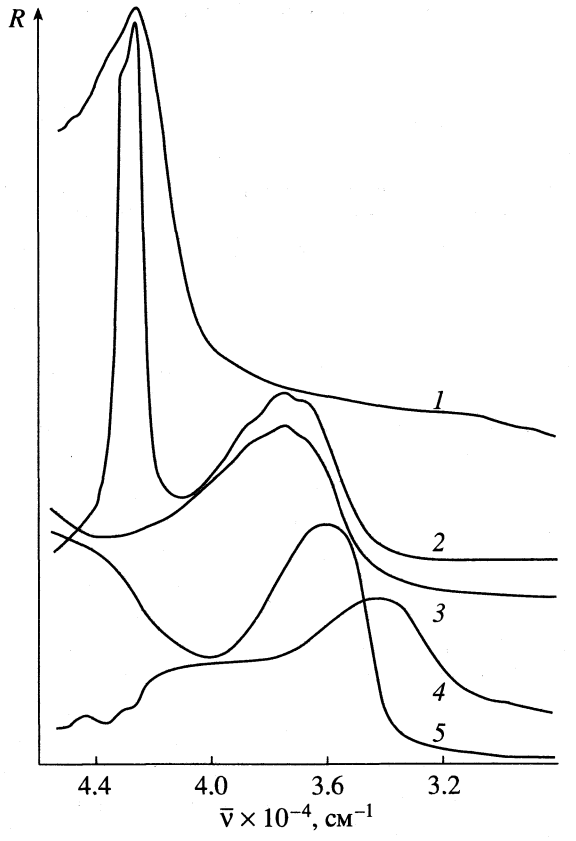


Рис. 2. Электронные спектры диффузного отражения диоксида циркония (*1*); 2,6-лутидина, адсорбированного на ZrO_2 (*2*) и силикагеле (*3*); пирокатехина, адсорбированного на ZrO_2 (*4*) и силикагеле (*5*).

Точка нулевого заряда ZrO_2 определена нами потенциометрическим титрованием и соответствует данным [7]. Следует отметить, что ряд синтезированных нами образцов ZrO_2 имел точку нулевого заряда при pH 4.6. Близкие значения (pH_0 4.0) приводятся авторами [8]. Природа отличия электроповерхностных свойств различных образцов ZrO_2 не установлена.

Согласно данным таблицы, в целом адсорбция изученных соединений изменяется в ряду: карбоновые кислоты > фенолы > N-содержащие гетероциклы > амины. Вместе с тем наблюдаются существенные различия и в пределах одного класса соединений. Например, одноатомные ароматические спирты адсорбируются в меньшей степени, чем многоатомные. С целью объяснения этих фактов нами были сопоставлены кислотно-основные свойства изученных соединений. Установлено, что между значениями pK органических оснований и кислот и энергиями адсорбции наблюдается линейная корреляция (рис. 1). Можно предположить, что адсорбция органических молекул на оксиде циркония определяется преимущественно их кислотно-основными свойствами.

Различие в поверхностных свойствах изученных соединений подтверждается также спектроскопическими данными. Электронный спектр в отраженном диффузно-рассеянном свете воздушно-сухого диоксида циркония (рис. 2, кривая *1*) содержит интенсивную полосу поглощения с максимумом при 43160 $см^{-1}$ и очень слабо выраженный пик при 31500 $см^{-1}$. Поскольку ширина запрещенной зоны дегидратированного ZrO_2 составляет ~8 эВ, то полоса поглощения при 43160 $см^{-1}$ (5.35 эВ), по нашему мнению, характеризует гидратированную поверхность оксида. Установлено, что в дифференциальных спектрах воды и алифатических спиртов, адсорбированных на ZrO_2, интенсивность этой полосы поглощения увеличивается. Аналогичный эффект наблюдали в спектрах адсорбированных гетероциклических соединений (рис. 2, кривая *2*). Для сравнения на рис. 2 приведены спектры 2,6-лутидина и пирокатехина, адсорбированных посредством водородных связей на силикагеле. Адсорбированный пирокатехин (так же, как и в случае адсорбции карбоновых кислот) характеризуется качественно другой формой спектра, и в нем отсутствует полоса оксида в области 43000 $см^{-1}$ (рис. 2, кривая *4*).

Установленные закономерности позволяют описать полосу поглощения при 43160 $см^{-1}$ как переход с переносом заряда, когда электрон с O2*p*(*n*)-уровня оксида, составляющего вершину его валентной зоны, переходит на вакантную несвязывающую σ*-орбиталь ОН-групп или адсорбированных молекул воды. Образование водородных связей, например, 2,6-лутидином не препятствует такому переходу электрона, а, наоборот, увеличивает его

вероятность вследствие дополнительной стабилизации неподеленных электронных пар атомов кислорода [9].

Адсорбция фенолов и кислот уменьшает вероятность O2$p(n)$ ⟶ σ*-перехода в оксиде, что может быть обусловлено вытеснением этими адсорбатами молекул воды или ионов OH^- из координационной сферы Zr(IV).

Вторая полоса поглощения диоксида циркония при 31500 $см^{-1}$ в дифференциальных спектрах адсорбированных органических соединений нами не установлена. По-видимому, ее можно отнести к запрещенному по спину интеркомбинационному переходу между состояниями разной мультиплетности [10].

Возможность адсорбции кислородсодержащих органических молекул посредством координации с ионами Zr(IV), а азотсодержащих – путем образования водородных связей, подтверждается данными изучения материального баланса для ионов H^+ и OH^-. На рис. 3 и 4 на примере адсорбции пикриновой кислоты и пиридина представлены зависимости Г(pH) и результаты расчетов количеств выделяемых при адсорбции ионов H^+ и OH^- (вывод формулы см. в Приложении):

$$n(OH^-) = -n(H^+) = \Delta n(OH^-) + \Delta n(H^+) + \\ + \Delta n(HAn) - \Gamma(H^+),$$

где $\Delta n(OH^-)$ и $\Delta n(H^+)$ – изменение количеств ионов OH^- и H^+ вследствие протекания реакции нейтрализации; Δn(HAn) – изменение их количеств вследствие диссоциации молекул кислоты или катионов PyH^+; $\Gamma(H^+)$ – уменьшение количества ионов H^+ вследствие адсорбции на поверхности оксида.

Установлено, что пикриновая кислота адсорбируется на ZrO_2 с выделением ионов OH^-. По нашему мнению, эти данные можно объяснить высокой лабильностью катиона Zr(IV), способного обменивать OH-группы на лиганды с большим эффективным зарядом на донорном атоме функциональной группы. Поэтому адсорбцию на ZrO_2 при pH < pH_0 можно описать следующими равновесиями:

$$\equiv ZrOH + HAn = \equiv ZrAn + H_2O, \quad (1)$$

$$\equiv ZrOH + An^- = \equiv ZrAn + OH^-, \quad (2)$$

$$\equiv ZrOH_2^+ + An^- = \equiv ZrAn + H_2O. \quad (3)$$

Так как ионы OH^- выделяются только при адсорбции анионов кислоты на группах ≡ZrOH, то по разности кривых *1* и *2* на рис. 3 можно оценить вклад молекул HAn в суммарную величину адсорбции. Аналогичные результаты были получены при исследовании адсорбции фенолов. Адсорбция на ZrO_2 фенолов, как и карбоновых кислот,

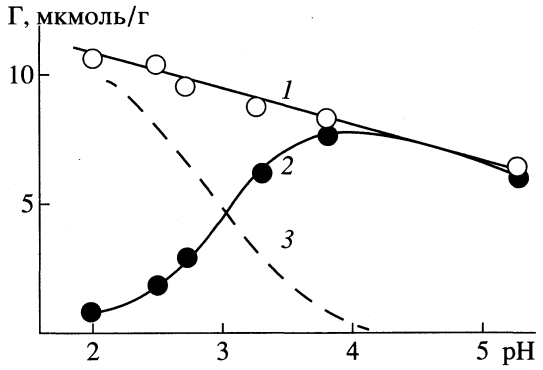


Рис. 3. Зависимости адсорбции пикриновой кислоты на диоксиде циркония от pH растворов (c_0 = 3.10 × × 10^{-3} М; V/m = 0.01 л/г); *1* – количество адсорбированной пикриновой кислоты, *2* – количество выделенных при адсорбции ионов OH^-, *3* – количество адсорбированных молекул кислоты.

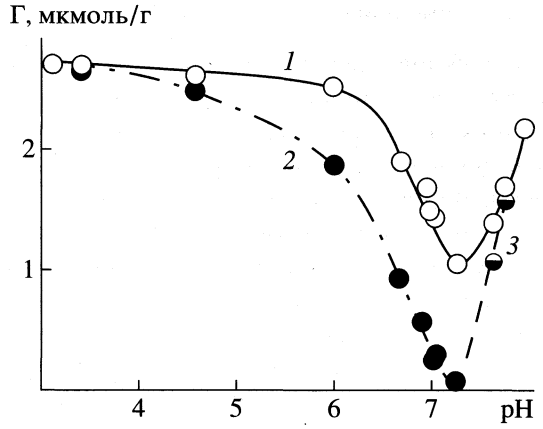


Рис. 4. Зависимости адсорбции пиридина на диоксиде циркония от pH растворов (c_0 = 9.46 × 10^{-3} М; V/m = = 0.01 л/г); *1* – количество адсорбированного пиридина, *2* и *3* – количество выделенных при адсорбции ионов H^+ и OH^- соответственно.

в ионной форме подтверждается также данными спектроскопических исследований (см., например, рис. 2, кривая *4*).

В связи с установленными закономерностями, корреляцию $\Delta G(pK_a)$ на рис. 1 можно объяснить, если представить энергию адсорбции как результат двух процессов: ионизации молекул адсорбата и их последующей адсорбции:

$$\Delta G_{адс} = \Delta G_{ист} - \Delta G_{иониз},$$

где $\Delta G_{ист}$ – "истинная" энергия адсорбции частиц адсорбата, определяемая совокупностью межмолекулярных взаимодействий с адсорбентом. В этом случае наблюдаемая экспериментально энергия адсорбции ($\Delta G_{адс}$) тем меньше, чем больше затраты энергии на депротонизацию молекул фенолов или кислот.

Адсорбция пиридина (как и других изученных в настоящей работе азотсодержащих соединений) сопровождается выделением ионов водорода, и только при pH > 7 в системе появляется избыток ионов OH^- (рис. 4). Учитывая, что в исследуемом интервале pH в растворе наряду с молекулами пиридина присутствуют их протонированные формы PyH^+, полученные данные можно описать равновесиями:

$$\equiv ZrOH + PyH^+ = \equiv ZrOH \cdots Py + H^+, \quad (4)$$

$$\equiv ZrOH + Py \cdot H_2O = \equiv ZrOH \cdots Py + H_2O, \quad (5)$$

$$\equiv ZrOH_2^+ + Py \cdot H_2O = \equiv ZrOH_2^+ \cdots Py + H_2O, \quad (6)$$

$$\equiv ZrO^- + Py \cdot H_2O = \equiv ZrOH \cdots Py + OH^-, \quad (7)$$

где троеточие означает водородную связь.

Корреляцию энергий адсорбции молекул органических оснований, адсорбированных на оксиде посредством водородных связей, с их величинами $pK_в$, по нашему мнению, можно объяснить в терминах реакций с зарядовым контролем [6]. Дело в том, что прочность водородных связей, как правило, изменяется симбатно с величиной избыточного отрицательного заряда на электронодонорном атоме [11]. Аналогичная зависимость имеет место и для процессов ионизации: эффективный заряд атома азота пиридина предопределяет величину кулоновского притяжения в молекулярном комплексе $Py \cdot H_2O$ и ионе PyH^+. Поэтому между значением $pK_в$ молекул оснований и энергией их адсорбции, осуществляемой вследствие образования водородных связей с OH-группами оксида, возможно существование функциональной зависимости.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что поверхностные свойства диоксида циркония хорошо согласуются с данными химии координационных соединений. Известно, что комплексы s^2p^6-катионов, как правило, лабильны, и их устойчивость зависит только от электростатических характеристик катиона и лиганда. Поскольку эффективный заряд атомов кислорода выше, чем атомов азота, то азотсодержащие лиганды не могут в равных условиях замещать OH^- и H_2O в координационной сфере Zr(IV). Существенный вклад электростатических взаимодействий в кристалле оксида циркония подтверждается экспериментальными определениями эффективных зарядов ($q_{Zr} = 1.426$, $q_O = -0.713$ [12]).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Определение избыточных количеств ионов H^+ и OH^-, выделяемых при адсорбции органических соединений

Изменение кислотности растворов при адсорбции органических кислот происходит вследствие протекания следующих процессов:

а) адсорбция ионов H^+ и OH^- поверхностью оксида (или диссоциация групп ≡MeOH, обе модели термодинамически неразличимы)

$$\equiv MeOH + H^+ = \equiv MeOH_2^+, \quad (8)$$

$$\equiv MeOH + OH^- = \equiv MeO^- + H_2O; \quad (9)$$

б) диссоциация молекул кислоты

$$HAn = An^- + H^+; \quad (10)$$

в) реакция нейтрализации избытков ионов H^+ или OH^-

$$H^+ + OH^- = H_2O; \quad (11)$$

г) адсорбция органического соединения с выделением ионов H^+ или OH^- (см. уравнения (2), (4), (7)).

На основании уравнений (2) и (8)–(11) составим уравнения материального баланса для случая $pH_{исх} \le pH_{равн} \le pH_0$:

$$n(H^+)_{исх} - n(H^+)_8 - n(H^+)_{11} + n(H^+)_{10} = n(H^+)_{равн}, \quad (12)$$

$$n(OH^-)_{исх} - n(OH^-)_2 - n(OH^-)_{11} = n(OH^-)_{равн}, \quad (13)$$

где индексы у $n(H^+)$ и $n(OH^-)$ соответствуют номерам уравнений.

Согласно (11), значение $n(H^+)_{11} = n(OH^-)_{11}$. Поэтому после объединения (12) и (13) получим

$$n(OH^-)_2 = \Delta n(OH^-) + \Delta n(H^+) - \Gamma_{H^+} + \Delta c, \quad (14)$$

где $\Delta n(H^+) = n(H^+)_{исх} - n(H^+)_{равн}$; $\Delta n(OH^-) = n(OH^-)_{равн} - n(OH^-)_{исх}$; $\Gamma_{H^+} \equiv n(H^+)_8$ – количество ионов H^+, адсорбированных по уравнению (8); $\Delta c \equiv n(H^+)_{10}$ – количество молекул, продиссоциировавших по уравнению (10).

Аналогично для уравнения (4) имеем

$$n(H^+)_4 = -\Delta n(OH^-) - \Delta n(H^+) + \Gamma_{H^+} - \Delta c, \quad (15)$$

где Δc – количество протонированных молекул основания, продиссоциировавших при изменении pH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Николенко Н.В., Верещак В.Г., Грабчук А.Д., Островская О.С.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 822.

2. *Медведкова Н.Г., Грищенко Л.И., Горохова Е.В. и др.* // Там же. 1994. Т. 56. № 6. С. 813.
3. *Нечаев Е.А., Федосеев Н.Ф.* // Там же. 1978. Т. 52. № 5. С. 125.
4. *Грабчук А.Д., Нечаев Е.А., Повещенко Л.Н.* // Вопр. химии и хим. технологии. 1989. Вып. 89. С. 35.
5. *Николенко Н.В., Верещак В.Г., Пархоменко Н.В.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 301.
6. *Николенко Н.В., Таран И.Б., Плаксиенко И.Л. и др.* // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. № 4. С. 488.
7. *Regazzoni A.E., Blesa M.A., Maroto A.J.G.* // J. Colloid and Interface Sci. 1983. V. 91. № 2. P. 560.
8. *Баран А.А., Митина Н.С., Платонов Б.Э.* // Коллоидн. журн. 1982. Т. 44. № 5. С. 964.
9. *Теренин А.Н.* Избранные труды. Т. 3. Спектроскопия адсорбированных молекул и поверхностных соединений. Л.: Наука, 1975. 439 с.
10. *Берсукер И.Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений: Введение в теорию. Л.: Химия, 1986. 288 с.
11. *Kollman P.A., Allen L.C.* // Chem. Rev. 1972. V. 72. № 3. P. 283.
12. *Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф.* Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987. 160 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2236–2239

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541+543.544

МОДЕЛЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ АНИОННЫХ ОБРАЗЦОВ В ИОН-ПАРНОЙ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2000 г. М. Д. Рухадзе, Г. С. Безарашвили, Ш. И. Сидамонидзе, Н. Г. Кокиашвили, Т. Г. Сараджишвили

Тбилисский государственный университет

Поступила в редакцию 20.10.99 г.

Изучено хроматографическое поведение образцов анионной природы в ион-парной обращенно-фазовой ВЭЖХ методом трехфакторного математического планирования первого порядка. Получены эмпирические уравнения регрессии для зависимости фактора емкости от концентрации ион-парного реагента, количества органического модификатора и pH подвижной фазы.

Исследование хроматографического поведения ионных образцов в ион-парных и мицеллярных системах представляет непростую задачу, так как на основные хроматографические характеристики оказывают влияние многочисленные факторы (тип и концентрация ион-парного реагента, концентрация мицеллярного раствора, количество органического модификатора, концентрация противоионов, pH подвижной фазы и т.д. [1, 2]). Часто имеет место взаимодействие этих факторов, т.е. отдельные факторы не могут влиять независимо или влияние одного фактора зависит от значения остальных факторов. Чтобы выявить взаимодействие основных факторов, предпочтение отдают планированию эксперимента [3, 4]. Исследование хроматографического поведения ионных образцов пассивными экспериментами [5–8] было обогащено проведением активных экспериментов [9–11].

Цель данной работы – построение статистической модели хроматографического удерживания образцов анионной природы (барбитураты, витамины С и РР) методом трехфакторного математического планирования первого порядка, вывод эмпирических уравнений регрессий, связывающих фактор емкости с концентрацией ион-парного реагента (N-цетилпиридиний хлорид), количеством органического модификатора (этанол) и pH подвижной фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали микроколоночный жидкостной хроматограф "Милихром-4" (Научприбор, Орел, Россия) с автоматическим управлением и ультрафиолетовым детектором при комнатной температуре. Длина волны детектирования 210 нм. Металлическую хроматографическую колонку (62 × 2 мм) наполняли стационарной фазой Силасорб C_{18} ("Лахема", Брно, Чехия) с размером частиц 5 мкм. Подвижную фазу приготавливали добавлением определенного количества ион-парного реагента N-цетилпиридиния хлорида (ЦПХ) к смеси этанола и 0.01 M NaH_2PO_4, а pH подвижной фазы регулировали добавлением фосфорной кислоты или гидроксида натрия. Расход подвижной фазы 50 мкл/мин. Мертвый объем колонки определяли инжектированием раствора этанола. В качестве модельных соединений использовали представители барбитуратов барбитал (I), фенобарбитал (II), бензобамил (III), гексамидин (IV), гексенал (V), нембутал (VI) и водорастворимые витамины анионной природы – витамины С (аскорбиновая кислота, VII) и РР (никотиновая кислота, VIII). Образцы перечисленных соединений растворяли в этаноле.

ВЫБОР ОСНОВНЫХ ФАКТОРОВ И ИХ УРОВНЕЙ

На основе предварительных экспериментов в качестве основных факторов выбраны: концентрация ион-парного реагента ЦПХ (Z_1), количество органического модификатора этанола (Z_2) и pH подвижной фазы (Z_3). Базисный уровень Z^0 и интервал варьирования (h), нижние и верхние уровни основных факторов (Z^{min} и Z^{max}) представлены в табл. 1, где

$$Z_j^0 = (Z_j^{max} + Z_j^{min})/2, \quad j = 1, 2, 3, \qquad (1)$$

$$h_j = (Z_j^{max} - Z_j^{min})/2, \quad j = 1, 2, 3. \qquad (2)$$

В качестве выходных параметров (откликов) Y_I–Y_{VIII} выбраны факторы емкости k' соответствующих соединений. С целью стандартной обработки полученных результатов реальные факторы были преобразованы в безразмерные кодиро-

Таблица 1. Условия трехфакторного эксперимента

Факторы	Уровни факторов			h
	Z^{min}	Z^0	Z^{max}	
Z_1, ммоль/л	0.10	0.55	1.00	0.45
Z_2, мл/л	250	300	350	50
Z_3 (pH)	3	4.5	6	1.5

Таблица 2. Матрица планирования (**X**)

Номер опыта	x_0	План			x_1x_2	x_2x_3	x_1x_3	$x_1x_2x_3$
		x_1	x_2	x_3				
1	+	–	–	–	+	+	–	+
2	+	+	–	–	–	–	+	+
3	+	–	+	–	–	+	+	–
4	+	+	+	–	+	–	–	–
5	+	–	–	+	+	–	+	–
6	+	+	–	+	–	+	–	–
7	+	–	+	+	–	–	–	+
8	+	+	+	+	+	+	+	+
9	+	0	0	0	0	0	0	0
10	+	0	0	0	0	0	0	0
11	+	0	0	0	0	0	0	0
12	+	0	0	0	0	0	0	0

Таблица 3. Результаты экспериментов

Опыт	Y_I	Y_{II}	Y_{III}	Y_{IV}	Y_V	Y_{VI}	Y_{VII}	Y_{VIII}
1	4.1	13.3	12.9	10.0	20.3	32.5	1.2	1.5
2	4.8	13.5	13.8	7.3	20.3	38.5	2.0	1.9
3	2.4	8.0	7.5	5.3	9.8	25.3	1.7	1.5
4	2.1	5.3	5.3	3.6	6.3	11.6	1.8	1.7
5	6.1	13.3	13.4	9.3	22.5	55.3	1.2	2.2
6	6.1	11.4	11.6	8.4	19.6	47.8	2.1	4.2
7	4.1	7.3	7.0	5.3	12.5	18.3	4.5	11.7
8	2.9	7.4	7.4	5.5	8.6	14.3	3.3	10.6
9	3.6	8.5	8.3	6.9	12.6	19.9	1.9	3.9
10	3.6	9.9	9.4	7.8	12.4	22.4	2.5	6.1
11	4.0	9.9	9.9	7.3	14.8	27.4	1.6	3.1
12	3.9	10.4	9.9	7.8	14.4	25.0	1.9	3.5

ванные факторы x_1, x_2 и x_3, которые связаны с натуральными факторами следующими соотношениями:

$$x_j = (Z_j - Z_j^0)/h_j, \quad j = 1, 2, 3. \tag{3}$$

Матрица планирования приведена в табл. 2, где x_0 – фиктивная переменная, принимающая только одно значение +1. В соответствии с типом планирования, эксперименты были проведены в девяти точках трехмерного пространства, в том числе четыре опыта в центре плана, где $x_1 = x_2 = x_3 = 0$. При этом каждый фактор менялся на двух уровнях. Результаты соответствующих экспериментов приведены в табл. 3. На основе проведенных экспериментов можно получить эмпирические уравнения регрессии, включающие линейные и нелинейные члены:

$$\hat{Y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{23}x_2x_3 + b_{13}x_1x_3 + b_{123}x_1x_2x_3, \tag{4}$$

где b_0 – свободный член уравнения; b_1, b_2 и b_3 – линейные члены; b_{12}, b_{23} и b_{13} отражают двойное взаимодействие основных факторов, b_{123} – тройное взаимодействие, $\hat{Y}$ – эмпирическая оценка условного математического ожидания отклика.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

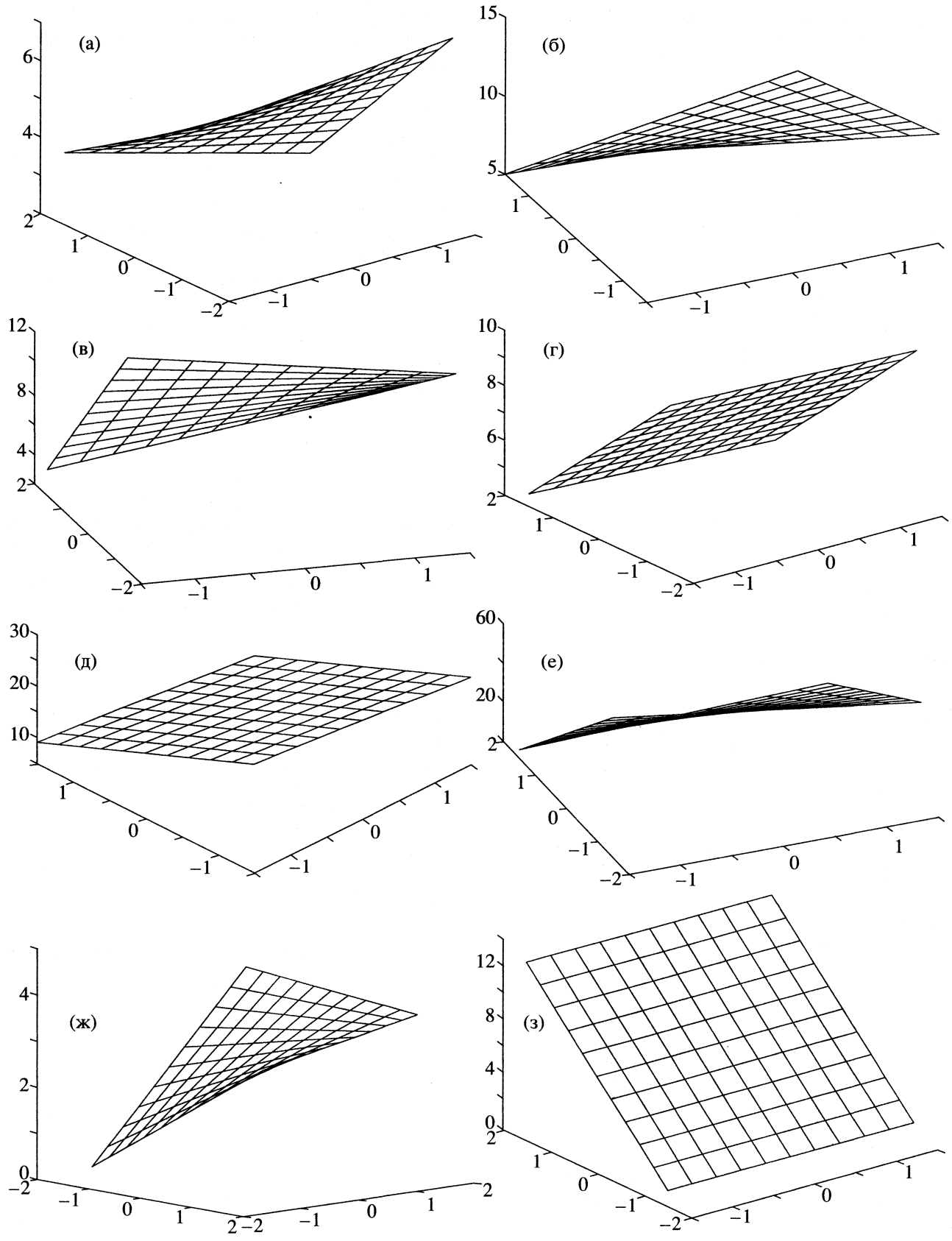
Коэффициенты регрессии (b) были вычислены с помощью скалярного произведения соответствующих вектор-столбцов табл. 2 и 3 [4]. Полученные результаты приведены в табл. 4. Там же представлены значения соответствующих стандартных отклонений $s(b)$. Эти коэффициенты вычислялись с помощью формулы

$$s(b) = \sum_{j=1}^{n} (Y_j^0 - \bar{Y}^0)^2/N(n-1), \tag{5}$$

где Y_j^0 – результат опытов, проведенных в центре плана, $\bar{Y}^0$ – соответствующее усредненное

Таблица 4. Значения коэффициентов уравнения эмпирической регрессии (4) и их стандартные отклонения

Соединение	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{23}	b_{13}	b_{123}	$s(b)$
Барбитал	4.06	0	–1.19	0.74	–0.26	0	–0.19	0	0.07
Фенобарбитал	9.90	0	–2.29	0	0	0	0	0.62	0.29
Бензобамил	9.85	0	–3.07	0	0	0	0	0.67	0.28
Гексамидин	6.80	–0.62	–1.90	0.30	0	0	0.47	0	0.14
Гексенал	14.94	–1.29	–5.69	0.86	0	0	0	0	0.43
Нембутал	30.39	–2.39	–13.09	3.44	0	–4.54	0	2.89	1.15
Витамин С	2.22	0	0.60	0.55	–0.35	0.52	0	0	0.13
Витамин РР	4.41	0	1.96	2.76	0	2.01	0	0	0.47



Геометрические образы поверхностей откликов $\hat{Y}_I - \hat{Y}_{VIII}$, определяемые уравнениями: а – (6), б – (7), в – (8), г – (9), д – (10), е – (11), ж – (12), з – (13).

значение отклика в центре плана. В данном случае $N = 8$, а $n = 4$ (табл. 3). С помощью критерия Стьюдента осуществлялось отсеивание коэффициентов регрессии с доверительной вероятностью 85%. Выбор сравнительно низкого значения вероятности обусловлен значительным разбросом результатов отдельных опытов в центре плана. Всем незначимым коэффициентам приписывались нулевые значения. Адекватность сокращенных уравнений регрессии проверялась с помощью критерия Фишера. С доверительной вероятностью 95% можно утверждать, что эти уравнения адекватно описывают результаты экспериментов. При рассмотрении уравнений регрессий выявлено следующее:

на фактор емкости барбитуратов особенно сильно действует второй фактор, т.е. количество органического модификатора;

на фактор емкости витаминов С и РР практически не влияет первый фактор, т.е. концентрация ион-парного реагента (цетилпиридиния хлорида);

для гексенала уравнение регрессии носит линейный характер (это означает, что основные факторы не взаимодействуют друг с другом и влияют на объект исследования (т.е. на фактор емкости гексенала) самостоятельно);

тройные взаимодействия факторов значительны только в случае фенобарбитала, бензобамила и нембутала. Для остальных соединений выявлены эффекты только двойных взаимодействий, например, взаимодействие первого и второго факторов для барбитала и витамина С, взаимодействие второго и третьего факторов в случае нембутала и витаминов, двойное взаимодействие первого и третьего факторов для барбитала и гексамидина. Следует отметить, что двойные взаимодействия не имеют место для фенобарбитала и бензобамила и здесь выделяются только тройные взаимодействия.

На рисунке представлены поверхности отклика, которые описывают зависимость параметров $\hat{Y}_{\text{I}}$–$\hat{Y}_{\text{VIII}}$ от первого и второго факторов при фиксированном значении pH (т.е. $x_3 = +1$) и определяются следующими уравнениями:

$$\hat{Y}_{\text{I}} = 4.80 - 0.19x_1 - 1.19x_2 - 0.26x_1x_2, \quad (6)$$

$$\hat{Y}_{\text{II}} = 9.90 + 0x_1 - 2.29x_2 + 0.62x_1x_2, \quad (7)$$

$$\hat{Y}_{\text{III}} = 9.85 + 0x_1 - 3.07x_2 + 0.67x_1x_2, \quad (8)$$

$$\hat{Y}_{\text{IV}} = 7.10 - 0.15x_1 - 1.90x_2 + 0x_1x_2, \quad (9)$$

$$\hat{Y}_{\text{V}} = 15.80 - 1.29x_1 - 5.69x_2 + 0x_1x_2, \quad (10)$$

$$\hat{Y}_{\text{VI}} = 33.83 - 2.39x_1 - 17.63x_2 + 2.89x_1x_2, \quad (11)$$

$$\hat{Y}_{\text{VII}} = 2.77 + 0x_1 + 1.12x_2 - 0.35x_1x_2, \quad (12)$$

$$\hat{Y}_{\text{VIII}} = 7.17 + 0x_1 + 3.97x_2 + 0x_1x_2. \quad (13)$$

Эти поверхности искривлены (исключения составляют гексенал, гексамидин и витамин РР), что наглядно отражает взаимодействие основных факторов в условиях данного эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Схунмакерс П.* Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. 339 с.
2. *Khaledi M.G.* // BioChromatogr. 1988. V. 3. № 1. P. 20.
3. *Безарашвили Г.С.* Планирование эксперимента. Тбилиси: Изд. ТГУ, 1989. 108 с.
4. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. школа, 1985. 327 с.
5. *Окуджава В.М., Рухадзе М.Д., Себискверадзе В.В.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2076.
6. *Рухадзе М.Д., Себискверадзе М.В., Окуджава В.М., Ткешелиадзе Н.Б.* // Там же. 1998. Т. 72. № 1. С. 111.
7. *Рухадзе М.Д., Окуджава В.М., Махарадзе Т.Г., Рогава М.М.* // Там же. 1998. Т. 72. № 5. С. 952.
8. *Рухадзе М.Д., Окуджава В.М., Себискверадзе М.В., Рогава М.М.* // Там же. 1998. Т. 72. № 9. С. 1712.
9. *Рухадзе М.Д., Безарашвили Г.С., Сидамонидзе Ш.И., Кутхашвили М.Г.* // Там же. 1998. Т. 72. № 11. С. 2066.
10. *Рухадзе М.Д., Безарашвили Г.С., Сидамонидзе Ш.И.* // Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1307.
11. *Рухадзе М.Д., Безарашвили Г.С., Сидамонидзе Ш.И. и др.* // Там же. 1999. Т. 73. № 12. С. 2251.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2240–2247

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14+543.742.27+546.831

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ФОТОГЕНЕРАЦИИ ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОКТАКИС(ПИРИДИНИОМЕТИЛ)-ФТАЛОЦИАНИНА ТИТАНИЛА

© 2000 г. Е. В. Пыхтина, Л. А. Уланова, М. А. Ковалева, В. М. Негримовский, Н. А. Кузнецова, О. Л. Калия, Е. А. Лукьянец

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей", Москва

Поступила в редакцию 11.06.98 г.

Впервые показана возможность фотогенерации гидроксильных радикалов в результате прямого окисления воды фталоцианиновым комплексом металла при возбуждении его в области Q-полосы в водных растворах в анаэробных условиях. Установлено, что эффективность фотосенсибилизатора (октакис(пиридиниометил)фталоцианина титанила октахлорида) повышается в присутствии кислорода воздуха за счет дополнительного образования радикалов $^{\bullet}OH$ из супероксид-анионов, возникающих при переносе электрона с восстановленной формы фотосенсибилизатора на кислород. Определены величины квантовых выходов гидроксильных радикалов в дезаэрированных и аэрированных водных растворах металлокомплекса, равные $(0.5 \pm 0.1) \times 10^{-4}$ и $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ соответственно.

Известно, что в биологических системах важную роль играют активные формы кислорода – синглетный кислород $^1O_2$, супероксид-анион $O_2^{\bullet-}$ и гидроксильные радикалы $^{\bullet}OH$ [1]. Возможность моделирования процессов их образования привлекает исследователей как с чисто научной точки зрения, так и благодаря весьма интересным техническим перспективам. Известно, что генерацию перечисленных активных форм кислорода под действием света сенсибилизируют соединения различных классов [2], причем наиболее эффективны порфириновые и фталоцианиновые комплексы [3, 4]. Несмотря на довольно значительное число исследований, фотосенсибилизацию образования радикалов $^{\bullet}OH$ комплексами фталоцианина и его аналогов в водных средах наблюдали лишь в присутствии молекулярного кислорода [5–7]. При этом механизм образования радикалов оставался зачастую неясным. Фотогенерация гидроксильных радикалов без участия кислорода была обнаружена лишь при УФ-облучении [8].

Факт образования в водной среде в анаэробных условиях наиболее активных окислительных частиц (гидроксильных радикалов) при использовании в качестве фотосенсибилизаторов фталоцианиновых комплексов зафиксирован впервые лишь недавно [9]. Нам удалось наблюдать образование гидроксильных радикалов в водных суспензиях нитрозамещенных фталоцианинов под действием излучения видимой и ближней УФ-области как в присутствии кислорода воздуха, так и в анаэробных условиях [9]. В указанных условиях реализуется полупроводниковый механизм, причем наибольшей эффективностью обладают ванадильные и титанильные комплексы. При этом эффективность фотогенерации радикалов $^{\bullet}OH$ увеличивается с введением в молекулу фталоцианинового сенсибилизатора электроноакцепторных заместителей.

Цель настоящей работы – выяснение возможности фотообразования гидроксильных радикалов в водных растворах фталоцианиновыми комплексами в анаэробных условиях под действием света видимого диапазона (более 600 нм) и оценка эффективности образования радикалов $^{\bullet}OH$ в отсутствие и в присутствии кислорода воздуха. На основании данных исследований суспензий [9] в качестве основного объекта выбрали октакис(пиридиниометил)фталоцианин титанила октахлорид $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$, который отличается как высокой растворимостью в воде, так и значительными электроноакцепторными свойствами. Поскольку времена жизни активных форм кислорода при комнатной температуре малы [10], то для их регистрации применили метод ЭПР с использованием спиновой ловушки [11], позволяющий проводить идентификацию парамагнитных (ПМ) частиц и получение количественных данных по их образованию в стационарных условиях. В качестве ловушки выбрали наиболее эффективное и информативное соединение – 5,5-диметил-1-пирролин-N-оксид (DMPO) [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Октакис(пиридиниометил)фталоцианин титанила октахлорида $[Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO]$ получен по

следующей методике. К смеси 20 г безводного хлористого алюминия и 8 мл триэтиламина при комнатной температуре прибавляли 12 мл симм-дихлордиметилового эфира и затем 1.0 г фталоцианина титанила [13], температуру повышали до 90°C и нагревали при этой температуре и перемешивании в течение 2.5 ч. Реакционную массу охлаждали и выливали в смесь 50 мл концентрированной соляной кислоты и 50 г льда, тщательно перемешивали, суспензию фильтровали, осадок промывали последовательно концентрированной соляной кислотой, водой, горячим этиловым спиртом, высушивали под вакуумом. Получили 1.32 г окта(хлорметил)-фталоцианина титанила, который использовали далее без дополнительной очистки.

Смесь 0.75 г свежеприготовленного окта(хлорметил)-фталоцианина титанила и 20 мл пиридина кипятили в течение 30 мин, осадок отфильтровывали, промывали ацетоном. После высушивания в вакуумном шкафу получили 1.15 г пиридиниометилзамещенного продукта (92%).

Вычислено, %: N 11.84. Получено, %: N 11.19; $C_{80}H_{64}C_{l8}N_{16}OTi$.

ПМР (D_2O), δ 6.20 ($16H_{CH_2}$), 8.54 ($48H_{Ar}$); $H_{CH_2}/H_{Ar} = 1 : 3$.

ЭСП (H_2O), λ_{max}, нм ($\varepsilon \times 10^{-4}$): 350 (3.1), 625 (1.8), 692 (7.9).

Октакис(пиридиниометил)фталоцианин гидроксиалюминия октахлорид [$Cl_8(PyCH_2)_8PcAlOH$] получили по следующей методике. В смесь 5 г безводного хлористого алюминия и 2 мл триэтиламина при комнатной температуре вносили 3 мл *симм*-дихлордиметилового эфира и 0.25 г фталоцианина гидроксиалюминия, температуру повышали до 90°C и нагревали при этой температуре в течение 2.5 ч. После охлаждения реакционную массу помещали в смесь 15 мл концентрированной соляной кислоты и 50 г льда, тщательно перемешивали, осадок отфильтровывали, промывали концентрированной соляной кислотой, водой, горячим спиртом до обесцвечивания фильтрата и сушили. Получили 0.41 г (100%) окта(хлорметил)фталоцианина гидроксиалюминия.

Вычислено, %: Cl 30.04. Получено, %: Cl 30.35; $C_{40}H_{35}AlCl_8N_8O$.

Смесь 0.10 г хлорметилзамещенного фталоцианина и 5 мл пиридина кипятили в течение 10 мин, осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, высушивали и получили 0.15 г (89%) пиридиниометилзамещенного продукта.

Вычислено, %: Cl 17.98. Получено, %: Cl 18.23; $C_{80}H_{65}Cl_8N_{16}AlO$.

ЭСП (H_2O), λ_{max}, нм ($\varepsilon \times 10^{-4}$): 353 (6.3), 615 (3.2), 682 (13.5).

5,5-Диметил-1-пирролин-N-оксид (DMPO) фирмы "Fluka" очищали путем переконденсации при комнатной температуре и остаточном давлении 5×10^{-3} мм рт. ст. в охлаждаемую жидким азотом ампулу, в которой затем готовили растворы для ЭПР-исследований.

Воду для приготовления растворов очищали дистилляцией с последующим кипячением в течение 1 ч для удаления остаточного количества растворенной углекислоты.

Растворы $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$ в воде готовили в ампулах, в которые переконденсировали DMPO при его очистке, непосредственно перед приготовлением ЭПР-образцов. Концентрация комплекса в растворах составляла $(0.57–1.63) \times 10^{-5}$ моль/л, концентрация DMPO – 0.05–0.1 моль/л.

ЭПР-образцы готовили, помещая взвешенное количество приготовленного водного раствора $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$ и DMPO в стеклянные цилиндрические ампулы диаметром 0.10–0.15 см (высота столбика раствора в ампулах не более 1 см). Для дезаэрирования растворов их насыщали аргоном в течение 30 мин, и ампулы запаивали. Полноту удаления кислорода контролировали методом ЭПР по эталонным образцам.

Облучение образцов растворов проводили при комнатной температуре непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000 аналогично [9], выделяя с помощью стеклянных фильтров КС15–КС19 излучение в области *Q*-полосы поглощения комплекса $Cl_8(PyCH_2)_8OPcTiO$ ($\lambda \cong 600–800$ нм).

Спектры ЭПР ПМ-частиц, образующихся при облучении растворов $Cl_8(PyCH_2)_8OPcTiO$, регистрировали на спектрометре ЭПР РЭ-1306 X-диапазона (частота ~9.4 ГГц) аналогично [9].

Для определения квантовых выходов образования радикалов $^{\cdot}OH$ измерение светового потока внутри резонатора ЭПР-спектрометра осуществляли с использованием специально синтезированного $Cl_8(PyCH_2)_8PcAlOH$ (3×10^{-5} М раствор в ДМСО, $\lambda_{max} = 695$ нм, $\varepsilon = 1.86 \times 10^5$). При фотооблучении раствора в области *Q*-полосы комплекса возникает интенсивный симметричный синглетный сигнал ЭПР ($g \approx 2$) с шириной линии $\Delta H \approx 0.6$ мТ. Этот сигнал достаточно устойчив при комнатной температуре (время жизни ~2–3 мин). Его интенсивность линейно зависит от поглощенной образцом энергии света. Для оценки количества поглощенных в образцах квантов света этот светочувствительный состав прокалибровали в требуемом спектральном диапазоне с помощью измерителя мощности излучения модели 404 фирмы "Spectra–Physik", и полученные данные использовали для определения потока излучения (*p*), падающего на единицу площади в единицу времени в единичном спектральном диапазоне.

Квантовые выходы φ образования радикалов $^{\cdot}OH$ в образцах определяли в соответствии с [14]

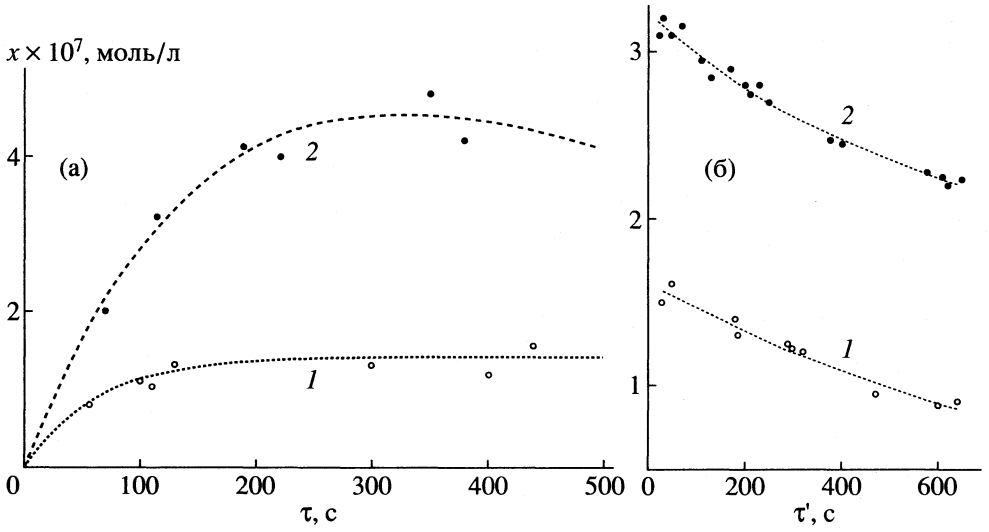


Рис. 1. Зависимости концентрации x аддуктов [DMPO–OH]$^{\cdot}$ от времени облучения в Q-полосе (а) и от времени после окончания облучения (б) для дезаэрированного (*1*) и аэрированного (*2*) 7.7×10^{-6} М водных растворов комплекса $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$. На графиках а точки – экспериментальные значения, кривые – аппроксимация их аналитической функцией (15) при значениях параметров A, K и K_1, представленных в табл. 1.

как отношение скорости образования $^{\cdot}$OH-аддуктов ($v_{обр}$) к скорости поглощения фотонов ($v_{погл}$):

$$\varphi = v_{обр}/v_{погл}$$

Расчет скорости поглощения фотонов осуществляли по формуле, полученной исходя из общих положений, приведенных в [15]:

$$v_{погл} = p(\lambda_2 - \lambda_1)s_п П/E_ф,$$

где λ_1 и λ_2 – границы спектрального диапазона возбуждающего света; $s_п$ – площадь облучаемой поверхности образца; $E_ф$ – средняя энергия поглощаемых фотонов, приблизительно соответствующая длине волны максимума Q-полосы комплекса $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$; величину П (коэффициент поглощения света раствором в цилиндрической ЭПР-ампуле) вычисляли по формуле

$$П = 1 - \frac{1}{m_r m_\lambda}\sum_{j=1}^{m_\lambda}\sum_{i=1}^{m_r} 10^{-2\varepsilon(\lambda_j)c[R^2-(r_i/n_2)^2]^{1/2}},$$

где $m_r \geq 30$ и $m_\lambda \geq 10$ – число шагов суммирования по расстояния r_i светового луча от оси ампулы ($0 < r_i < R$, где $R \cong 0.05$–0.075 см – радиус ампулы) и по спектральному диапазону возбуждающего света ($\lambda_1 < \lambda_j < \lambda_2$); $\varepsilon(\lambda_j)$ – средний для j-го спектрального интервала коэффициент экстинкции комплекса $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$ в водном растворе; c – концентрация комплекса; n_2 – показатель преломления воды в области $\lambda \cong 600$–770 нм, $n_2 \simeq$ $\simeq 1.333$ [16]. Скорость образования $^{\cdot}$OH-аддуктов $v_{обр}$ определяли исходя из полученных экспериментальных кинетических данных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При облучении водных растворов $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$ в Q-полосе комплекса как в анаэробных условиях, так и в присутствии кислорода воздуха наблюдается появление спектра ЭПР (в области $g \approx 2$), состоящего из четырех эквидистантных линий сверхтонкой структуры (СТС) с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 2 : 1 и расщеплением $a_N = a_H^\beta = 1.48$ мТ. Этот спектр ЭПР характерен для аддуктов спиновой ловушки DMPO с радикалами $^{\cdot}$OH [17].

Зависимости концентрации (x) аддуктов [DMPO–OH]$^{\cdot}$ от времени облучения (τ) для дезаэрированного и аэрированного 7.7×10^{-6} М растворов $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$ представлены на рис. 1а (кривые *1* и *2* соответственно). Видно, что после быстрого начального накопления $^{\cdot}$OH-аддуктов их концентрация далее растет намного медленнее и даже убывает. Замедление роста концентрации $^{\cdot}$OH-аддуктов со временем, по-видимому, обусловлено тем, что при облучении растворов наряду с образованием аддуктов имеет место также их гибель в химических реакциях. В связи с этим скорость изменения концентрации аддуктов [DMPO–OH]$^{\cdot}$ может быть представлена выражением:

$$dx/dt = v_{обр} - v_{гиб},$$

где $v_{обр}$ и $v_{гиб}$ – скорости образования и гибели ПМ частиц соответственно.

Скорость образования продуктов обычно определяют по тангенсу угла наклона касательной к экспериментально полученной зависимости изменения их концентрации от времени облучения растворов при $\tau = 0$, когда скорость их гибели $v_{гиб}$ мала вследствие малой концентрации продуктов в облучаемом растворе: $v_{обр} = v_0 = (dx/d\tau)_{\tau=0}$. Однако при измерениях накопления аддуктов $[DMPO–OH]^{\cdot}$ стационарным методом ЭПР не удается получить достаточного числа экспериментальных точек на начальном участке зависимости, чтобы произвести обычным образом обработку экспериментальных данных. Поэтому для оценки скорости образования аддуктов $[DMPO–OH]^{\cdot}$ на основании общепринятых способов извлечения кинетической информации из экспериментов со спиновыми ловушками [18], предположили схему протекающих в облучаемых растворах реакций, составили и решили соответствующие системы дифференциальных уравнений и результат решения сопоставили с экспериментальными зависимостями концентрации аддуктов $[DMPO–OH]^{\cdot}$ от времени. В итоге установлено, что адекватная аппроксимация экспериментальных данных расчетными зависимостями возможна в предположении протекания в растворах $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$ следующих реакций:

в анаэробных условиях

$$PcM \xrightarrow{h\nu} PcM^*, \qquad (0)$$

$$PcM^* + {}^-OH(H_2O) \xrightarrow{v_{обр}} Pc\dot{M}^- + {}^{\cdot}OH({}^{\cdot}OH + H^+), \qquad (1)$$

$${}^{\cdot}OH + DMPO \xrightarrow{k_2} [DMPO–OH]^{\cdot}, \qquad (2)$$

$$Pc\dot{M}^- + H^+ \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} [HPcM]^{\cdot}, \qquad (3)$$

$$[HPcM]^{\cdot} + DMPO \xrightarrow{k_4} PcM + П_{DMPO}, \qquad (4)$$

$$[HPcM]^{\cdot} + [DMPO–OH]^{\cdot} \xrightarrow{k_5} PcM + П1_{DMPO}, \qquad (5)$$

$$[DMPO–OH]^{\cdot} + PcM \underset{k_{-6}}{\overset{k_6}{\rightleftharpoons}} \{DMPO–OH\ldots PcM\}^{\cdot}, \qquad (6)$$

$$\{DMPO–OH\ldots PcM\}^{\cdot} + [DMPO–OH]^{\cdot} \xrightarrow{k_7} П2_{DMPO} + П_{PcM}, \qquad (7)$$

где $П_{DMPO}$, $П1_{DMPO}$, $П2_{DMPO}$ и $П_{PcM}$ – продукты деструкции ловушки и фотосенсибилизатора.

В присутствии кислорода наряду с реакциями (0)–(7) имеют место реакции, вызывающие образование дополнительного количества аддуктов $[DMPO–OH]^{\cdot}$:

$$Pc\dot{M}^- + O_2 \xrightarrow{k_8} O_2^- + PcM, \qquad (8)$$

$$O_2^- + H^+ \underset{k_{-9}}{\overset{k_9}{\rightleftharpoons}} {}^{\cdot}O_2H \qquad (9)$$

$$[HPcM]^{\cdot} + O_2 \xrightarrow{k_{10}} PcM + {}^{\cdot}O_2H, \qquad (10)$$

$${}^{\cdot}O_2H + DMPO \xrightarrow{k_{11}} [DMPO–O_2H]^{\cdot}, \qquad (11)$$

$$2[DMPO–O_2H]^{\cdot} \xrightarrow{k_{12}} 2[DMPO–OH]^{\cdot} + O_2. \qquad (12)$$

Образование радикалов ${}^{\cdot}OH$ и анион-радикалов $Pc\dot{M}^-$ связано с фотохимической реакцией, скорость которой при малых оптических плотностях образцов приблизительно пропорциональна концентрации фотосенсибилизатора $v_{обр} \cong \alpha c$, где значение α, исходя из формул, приведенных в методической части, равно

$$\alpha = \frac{\varphi p(\lambda_2 - \lambda_1)S}{m_r m_\lambda E_\Phi} 2\ln 10 \sum_{j=1}^{m_\lambda} \sum_{i=1}^{m_r} \varepsilon(\lambda_j)[R^2 - (r_i/n_2)^2]^{1/2}$$

и определяется квантовым выходом радикалов ${}^{\cdot}OH$, интенсивностью падающего света, коэффициентом экстинкции металлокомплекса и геометрией опыта.

Сигнал ЭПР радикалов $[HPcM]^{\cdot}$ нам не удалось экспериментально обнаружить вследствие, видимо, их высокой реакционной способности. В отсутствие спиновой ловушки возможна гибель свободных радикалов $[HPcM]^{\cdot}$ в результате их рекомбинации и взаимодействия с радикалами ${}^{\cdot}OH$. В присутствии ловушки DMPO, концентрация которой на несколько порядков превышает концентрацию промежуточных частиц, последние захватываются ловушкой и образуют продукты деструкции и исходный металлокомплекс (реакция (4)). Короткоживущие радикалы $[HPcM]^{\cdot}$ при облучении раствора могут взаимодействовать также с аддуктами $[DMPO–OH]^{\cdot}$ по реакции (5).

В присутствии кислорода воздуха наряду с реакциями (0)–(5), соответствующими анаэробным условиям и приводящими к появлению аддуктов $[DMPO–OH]^{\cdot}$, имеет место, по-видимому, реакция анион-радикалов металлокомплекса $Pc\dot{M}^-$ с молекулами кислорода (реакция (8)), конкурирующая с реакцией (3)). При этом происходит регенерация металлокомплекса PcM и образуется супероксид-анион, который в дальнейшем протонируется. Возможна также реакция протонирован-

Таблица 1. Основные параметры, характеризующие фотогенерацию радикалов $^{\bullet}OH$ в аэрированных ($[O_2] = 2.7 \times \times 10^{-4}$ моль/л [22]) и дезаэрированных 7.7×10^{-6} М водных растворах $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$

Растворы	$A \times 10^7$, моль/л	$K \times 10^4$, $с^{-1}$	$K_1 \times 10^3$, $с^{-1}$	$K^* \times 10^{-3}$, л/(моль с)	$k^* \times 10^{-8}$, $л^2/(моль^2\ с)$	$v_0 \times 10^9$, моль/(л с)	$\varphi \times 10^4$
Дезаэрированный	1.44 ± 0.07	≤0.1	16 ± 2	3.2 ± 0.4	4.2 ± 0.1	2.3 ± 0.3	0.5 ± 0.1
Аэрированный	16 ± 1	20 ± 3	2.5 ± 0.5	2.9 ± 0.3	3.8 ± 0.1	3.9 ± 0.3	0.9 ± 0.1

Примечание. Поток излучения $p \sim (1–2) \times 10^{-5}$ Вт/($см^2$ нм), λ = 600–800 нм; φ – квантовый выход радикалов $^{\bullet}OH$.

ной формы металлокомплекса $[HPcM]^{\bullet}$ с кислородом, приводящая также к регенерации сенсибилизатора и образованию гидропероксидного радикала $^{\bullet}O_2H$. Образование дополнительного количества аддуктов $[DMPO–OH]^{\bullet}$ в присутствии кислорода связано с появлением радикалов $^{\bullet}O_2H$, захватом их ловушкой DMPO и диспропорционированием аддукта $[DMPO–O_2H]^{\bullet}$ в водной среде в аддукт $[DMPO–OH]^{\bullet}$. Это дополнительное количество аддуктов $[DMPO–OH]^{\bullet}$ приводит к наблюдаемому в экспериментах увеличению скорости их образования в аэрированных растворах по сравнению с насыщенными аргоном (рис. 1а, кривые *1* и *2*).

Гибель аддуктов $[DMPO–OH]^{\bullet}$ по реакциям (6) и (7) в аэрированных и в дезаэрированных растворах связали с необратимой деструкцией фотосенсибилизатора, которая обычно происходит при его взаимодействии с радикалами $^{\bullet}OH$ [19]. Предположение о возможности протекания реакций (6) и (7) возникло при изучении зависимости изменения концентрации аддуктов $[DMPO–OH]^{\bullet}$ от времени после окончания облучения для 7.7×10^{-6} моль/л растворов $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$ в анаэробных условиях и в присутствии кислорода воздуха, которые представлены на рис. 1б (кривые *1* и *2* соответственно). Кривые линеаризуются в координатах $1/x$–время (рис. 2а), из чего следует, что кинетика исчезновения аддуктов $[DMPO–OH]^{\bullet}$ соответствует второму порядку по их концентрации. Значения коэффициента скорости убыли аддуктов K^*, вычисленные по уравнению второго порядка, при одинаковой концентрации фотосенсибилизатора практически не отличаются для дезаэрированного и аэрированного растворов (табл. 1).

При линеаризации в координатах $1/x$–время приведенных на рис. 3б зависимостей концентрации аддуктов $[DMPO–OH]^{\bullet}$ от времени после окончания облучения для растворов с различными концентрациями $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$ было обнаружено, что коэффициент скорости K^* растет с ростом концентрации фотосенсибилизатора (табл. 2). На основании представленных на рис. 3б зависимостей при фиксированных значениях x определили скорости

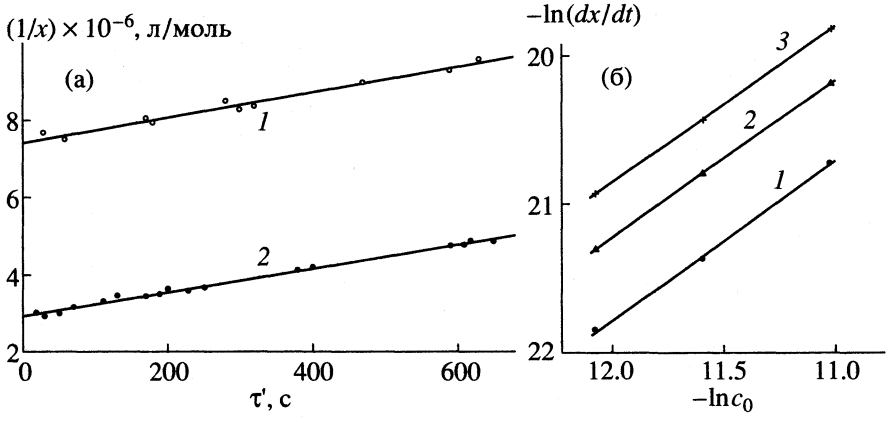


Рис. 2. Линейные анаморфозы зависимостей концентрации аддуктов $[DMPO–OH]^{\bullet}$ от времени после окончания облучения 7.7×10^{-6} М дезаэрированного (*1*) и аэрированного (*2*) водных растворов $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$ (а) и скорости гибели аддуктов $[DMPO–OH]^{\bullet}$ после окончания облучения в аэрированных водных растворах $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$ от исходной концентрации фотосенсибилизатора c_0 (б) при концентрации аддуктов $x = 3.6 \times 10^{-7}$ (*1*), 4.8×10^{-7} (*2*) и $5.7 \times \times 10^{-7}$ моль/л (*3*).

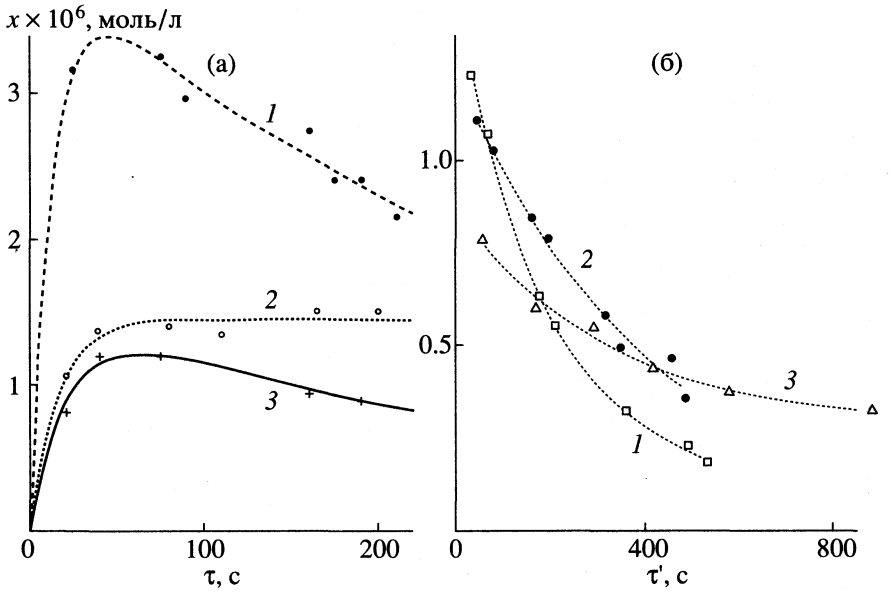


Рис. 3. Зависимости концентрации x аддуктов [DMPO–OH]$^{\bullet}$ от времени облучения в Q-полосе (а) и от времени после окончания облучения (б) для аэрированных водных растворов комплекса $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$ при концентрациях комплекса: 1.63×10^{-5} (*1*), 9.2×10^{-6} (*2*)и 5.7×10^{-6} моль/л (*3*). На графиках а точки – экспериментальные значения, кривые – аппроксимация их аналитической функцией (15) при значениях параметров A, K и K_1, представленных в табл. 2.

изменения концентрации аддуктов [DMPO–OH]$^{\bullet}$ для различных концентраций фотосенсибилизатора. Зависимости скорости гибели аддуктов [DMPO–OH]$^{\bullet}$ от концентрации металлокомплекса $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$ линеаризуются в логарифмических координатах (рис. 2б) и наклоны прямых (~45°) свидетельствуют о том, что убыль концентрации аддуктов [DMPO–OH]$^{\bullet}$ осуществляется в соответствии с первым порядком по концентрации металлокомплекса $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$.

Исходя из полученных данных, предположили, что аддукты [DMPO–OH]$^{\bullet}$ и металлофталоцианин $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$ образуют равновесный комплекс по реакции (6) (константы скорости прямой и обратной реакций k_6 и k_{-6} соответственно), способный далее взаимодействовать с аддуктами [DMPO–OH]$^{\bullet}$ по реакции (7). Как известно [20, 21], при высокой скорости установления равновесия и относительно низкой скорости последующей реакции (т.е. при условии $k_7 x \ll k_{-6}$), реакции (6) и (7) определяют наблюдаемые в экспериментах зависимости скорости гибели аддуктов – квадратичную по концентрации [DMPO–OH]$^{\bullet}$ и линейную – по концентрации $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$. Значения отношения констант скорости реакций (6) и (7), определяющие скорость исследуемого процесса ($k^* = K^*/c = k_7 k_6/k_{-6}$), приведены в табл. 1 и 2.

Используя общепринятый метод [20], считали квазистационарными концентрации промежуточных активных частиц (радикалов $^{\bullet}OH$, анион-радикалов $PcM^{\bullet-}$, радикалов $[HPcM]^{\bullet}$, супероксид-

Таблица 2. Параметры, характеризующие фотогенерацию радикалов $^{\bullet}OH$ в аэрированных водных растворах $Cl_8(PyCH_2)_8PcTiO$

$c \times 10^6$, М	$A \times 10^6$, моль/л	$K \times 10^3$, $с^{-1}$	$K_1 \times 10^2$, $с^{-1}$	$K^* \times 10^{-3}$, л/(моль с)	$k^* \times 10^{-8}$, $л^2/(моль^2\ с)$	$v_0 \times 10^8$, моль/(л с)	$\varphi \times 10^4$
5.7	1.56 ± 0.09	2.8 ± 0.4	4.6 ± 0.5	2.5 ± 0.4	4.4 ± 0.7	7.2 ± 0.8	1.2 ± 0.2
9.2	1.42 ± 0.15	≤0.6	6.2 ± 0.7	4.1 ± 0.3	4.5 ± 0.3	8.8 ± 0.7	0.8 ± 0.1
16.3	3.9 ± 0.2	2.7 ± 0.5	7.7 ± 0.7	7.6 ± 0.5	4.7 ± 0.3	30 ± 5	1.3 ± 0.2

Примечание. Поток излучения $p \sim (3–4) \times 10^{-4}$ Вт/($см^2$ нм), λ = 630–800 нм; $[O_2] = 2.7 \times 10^{-4}$ моль/л [22]; среднее значение $\varphi = (1.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}$.

анионов $O^{\cdot-}$, гидропероксидных радикалов $^{\cdot}O_2H$, аддуктов $[DMPO–O_2H]^{\cdot}$), промежуточных активных комплексов $[DMPO–OH...PcM]^{\cdot}$ и получили следующие выражения для скорости изменения концентрации аддуктов $[DMPO–OH]^{\cdot}$:

для анаэробных условий

$$dx/d\tau = v_{обр}(1 - k_5x/k_4s) - 2K_6k_7cx^2, \quad (13)$$

где $K_6 = k_6/k_{-6}$ – константа равновесия;

для аэрированных растворов

$$\frac{dx}{d\tau} = v_{обр}\frac{2(k_{-3} + k_{10}[O_2]) + k_3[H^+]}{k_{-3} + k_{10}[O_2]} - v_{обр}\frac{k_3k_5[H^+]}{k_8[O_2](k_{-3} + k_{10}[O_2])}x - K_6k_7cx^2. \quad (14)$$

Дифференциальные уравнения решили, исходя из условия постоянства концентрации ловушки DMPO (S = const) и более медленного расходования фотосенсибилизатора (c) и кислорода ($[O_2]$) по сравнению с накоплением аддуктов $[DMPO–OH]^{\cdot}$. Используя разложение функций в степенные ряды и пренебрегая членами выше первой степени малости, получили приближенное решение:

$$x = Ae^{-K\tau}(1 - e^{-K_1\tau}), \quad (15)$$

$$c = c_0e^{-K\tau}, \quad (16)$$

где c_0 – начальное значение концентрации сенсибилизатора, а значения параметров A, K и K_1 равны:

для дезаэрированных растворов

$$A = a/\left(\frac{\alpha k_5}{k_4s} + \frac{4K_6k_7}{k_5/k_4s}\right), \quad (17)$$

$$K = K_6k_7\left[\alpha/\left(\frac{\alpha k_5}{k_4s} + \frac{4K_6k_7}{k_5/k_4s}\right)\right]^2, \quad (18)$$

$$K_1 = c_0\left(\alpha\frac{k_5}{k_4s} + \frac{4K_6k_7}{k_5/k_4s}\right); \quad (19)$$

для аэрированных растворов

$$A = 2k_8[O_2]_0(k_{-3} + k_{10}[O_2])/k_3k_5[H^+], \quad (20)$$

$$K = K_6k_7\left\{\frac{2k_8[O_2]_0(k_{-3} + k_{10}[O_2]_0)}{k_3k_5[H^+]}\right\}^2 + \frac{\alpha c_0}{2[O_2]_0}, \quad (21)$$

$$K_1 = \alpha c_0k_3k_5[H^+]/k_8[O_2]_0(k_{-3} + k_{10}[O_2]_0). \quad (22)$$

Здесь $[O_2]_0$ – исходное значение концентрации кислорода.

Необходимо отметить, что выражения (20)–(22) для аэрированных растворов получены при допущении, что концентрация кислорода составляет значительную величину ($k_8[O_2] \approx k_{10}[O_2] \gg k_3[H^+]$). Естественно поэтому, что подстановка в эти соотношения значения $[O_2]_0 = 0$ не приводит к выражениям (17)–(19), полученным для дезаэрированных растворов. Функция (15) позволяет адекватно аппроксимировать экспериментальные зависимости концентрации аддуктов от времени облучения растворов (рис. 1а и 3а), полученные как в анаэробных, так и в аэробных условиях. Значения параметров A, K, K_1 представлены в табл. 1 и 2.

Для определения квантового выхода φ радикалов $^{\cdot}OH$, дифференцируя аналитическое выражение (15) по времени и подставляя в результат значение $\tau = 0$, нашли соотношение для начальной скорости их образования:

$$v_0 = dx/d\tau|_{\tau=0} \cong AK_1. \quad (23)$$

Как следует из выражений (17), (19), (20), (22) и (23), скорость образования аддуктов $[DMPO–OH]^{\cdot}$ в анаэробных условиях (αc_0) совпадает со скоростью образования радикалов $^{\cdot}OH$ в реакции (1). В аэрированных растворах скорость образования аддуктов $[DMPO–OH]^{\cdot}$ ($2\alpha c_0$) равна удвоенной скорости образования радикалов $^{\cdot}OH$ вследствие появления аддуктов также и в реакции (12). Вычислив величины v_0 и используя значения скорости поглощения света $v_{погл}$, определенные в соответствии с изложенной в экспериментальной части методикой, оценили квантовый выход φ радикалов $^{\cdot}OH$ (табл. 1 и 2).

Из представленных в таблицах данных видно, что значения φ определены с относительно высокими погрешностями (~20%). Тем не менее, полученные прямым методом ЭПР величины квантового выхода радикалов $^{\cdot}OH$, отличающиеся для дезаэрированных и аэрированных растворов в ~2 раза, могут служить оценкой эффективности фталоцианина как фотосенсибилизатора и подтверждают предложенный механизм генерации радикалов $^{\cdot}OH$ в анаэробных и аэробных условиях.

С ролью диффузии кислорода связан, вероятно, различный ход кинетических кривых на рис. 3а и различные значения параметра K (табл. 2) для аэрированных растворов, содержащих различные количества сенсибилизатора. Концентрация кислорода влияет как на скорость регенерации металлокомплекса, так и на дополнительное образование радикалов $^{\cdot}OH$. Поэтому для более точного количественного описания процессов образования радикалов необходимо учитывать соотношение скоростей расходования сенсибилизатора и кислорода и диффузии кислорода.

Отсутствие заметного снижения концентрации аддуктов $[DMPO–OH]^{\bullet}$ в дезаэрированных растворах (рис. 1а, кривая *1*) обусловлено малым расходом сенсибилизатора, который за время облучения не превышает ~1% от исходного количества. Малый расход сенсибилизатора объясняется преимущественно регенерацией его в реакции (4), а также в реакции (5), по отношению к реакциям (6) и (7), приводящим к деструкции комплекса. Это обусловливает низкое значение параметра K (табл. 1), входящего как в выражение (16) для текущей концентрации сенсибилизатора, так и в выражение (15) для текущей концентрации аддуктов $[DMPO–OH]^{\bullet}$. Отсутствие максимума на экспериментальной кривой, по-видимому, связано с недостижением его за реальное время проведения эксперимента.

Таким образом, обнаружено, что при облучении аэрированных и дезаэрированных водных растворов октакис(пиридиниометил)фталоцианина титанила октахлорида видимым светом с Q-полосе поглощения комплекса образуются гидроксильные радикалы $^{\bullet}OH$. Предположено, что в первичном фотохимическом акте происходит перенос электрона от воды к сенсибилизатору, находящемуся в возбужденном состоянии, что приводит к восстановлению комплекса и окислению воды до гидроксильного радикала. Впервые показано, что данная реакция идет в инертной атмосфере. В присутствии кислорода воздуха образуется дополнительное количество гидроксильных радикалов за счет переноса электрона на кислород с восстановленной формы металлокомплекса и участия супероксид-аниона $O_2^{\bullet-}$ в последующих химических реакциях. Предложен механизм фотообразования радикалов $^{\bullet}OH$ и $O_2^{\bullet-}$ в водных растворах октакис(пиридиниометил)фталоцианина титанила октахлорида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hoebeke M., Schuitmaker H., Jannink L. et al.* // Photochem. Photobiol. 1997. V. 66. № 4. P. 502.
2. *Красновский А.А. (мл.)* // Итоги науки и техники. Современные проблемы лазерной физики. М., 1990. Т. 3. С. 63–135.
3. *Hadjur C., Wagnieres G., Monnier P., van den Bergh H.* // Photochem. Photobiol. 1997. V. 65. № 5. P. 818.
4. *Ishiguro K., Janagihars M., Ueda K. et al.* // Ibid. 1994. V. 16. P. 83.
5. *Lukac S., Harbour J.* // Chem. Commun. 1982. P. 154.
6. *Gantchev T.G., Urumov I.J., Hunting D.J., van Lier J.E.* // Int. J. Rabiat. Biol. 1994. V. 65. № 3. P. 289.
7. *Hadjur C., Wagnieres G., Ihringer et al.* // Photochem. Photobiol. B: Biol. 1997. V .38. № 2–3. P. 196.
8. *Alegria A.E., Ferrer A., Sepulveda E.* // Photochem. Photobiol. 1998. V. 66. № 4. P. 436.
9. *Кузнецова Н.А., Пыхтина Е.В., Уланова Л.А. и др.* // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 9. С. 1541.
10. *Ciping Chen, Benmao Zhou, Daohui Lu, Guangzhi Xu.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1995. V. 89. P. 25.
11. *Harbour J.R., Bolton J.R.* // Biochem. Biophys. Res. Commun, 1975. V. 64. № 3. P. 803.
12. *Белевский В.Н.* // Химия высоких энергий. 1981. Т. 15. № 1. С. 3.
13. *Lever A.B.P.* // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1965. V. 7. P. 27.
14. *Уейн Р.* Основы и применение фотохимии. М.: Мир, 1991. 304 с.
15. *Малышев В.И.* Введение в экспериментальную спектроскопию. М.: Наука, 1979. 480 с.
16. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 373, 416, 521.
17. *Finkelstein E., Rosen G., Rauckman E.* // Arch. Biochem. Biophys. 1980. V. 200. P. 1.
18. *Зубарев В.Е.* Метод спиновых ловушек. Применение в химии, биологии и медицине. М.: Изд-во МГУ, 1984. С. 120–123.
19. *Кузнецова Н.А., Негримовский В.М., Деркачева В.М. и др.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 3. С. 499.
20. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. школа, 1988. С. 55–57.
21. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1974. С. 218–230.
22. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. С. 88, 91.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2248–2251

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.182

О ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИИ РАСТВОРЕННОГО В БИПОРИСТОЙ ГРАНУЛЕ ВЕЩЕСТВА ПРИ ИСПАРЕНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ

© 2000 г. И. И. Абаржи

Национальная академия наук Украины, Институт технической теплофизики, Киев

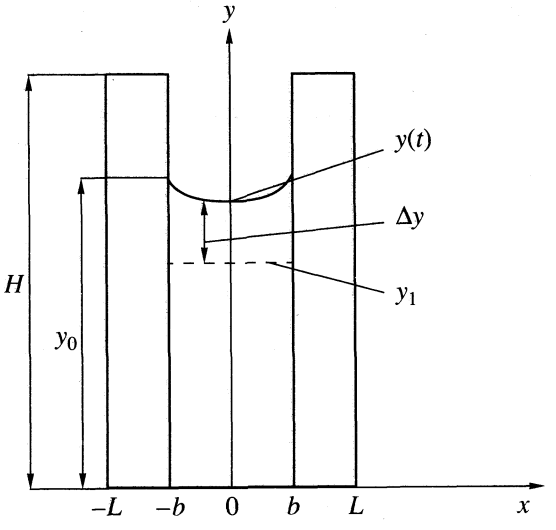
Поступила в редакцию 09.09.99 г.

Рассмотрена задача о перераспределении растворенного в бипористой грануле вещества при одновременном учете испарения растворителя из системы. Бипористая гранула аппроксимирована системой плоских капилляров с поглощающими стенками, что отражает наличие в ней микропористых зон. Предположено медленное перемещение мениска жидкости в результате испарения, что позволило рассматривать данный процесс как квазистационарный. На этой основе получено решение основного уравнения в двух предельных случаях: сильно- и слабосорбирующих стенок. Показано, что в случае сильносорбирующих стенок концентрация в объеме капилляра убывает со временем и слабо зависит от скорости испарения растворителя; напротив, при слабосорбирующих стенках распределение концентрации в первом приближении полностью определяется скоростью перемещения мениска жидкости.

Изучению влияния испарения чистой жидкости на скорость ее перемещения внутри отдельного капилляра или пористого тела посвящено достаточное число работ (см., например, [1–5]), однако, эта проблема далека от своего разрешения. Необходимость же учета испарения растворителя следует из того, что оно приводит к появлению дополнительных градиентов концентрации, направленных вглубь от поверхности системы. Это в конечном итоге оказывает влияние на скорость пропитки гранулы раствором. В такой постановке задача представляет интерес при описании, например, процессов перераспределения солей, радионуклидов и т.д. в почвах. Существенно то, что растворенное вещество может поглощаться отдельными зернами почвы. Вообще, в любых процессах пропитки растворами пористых тел со сложной структурой испарение растворителя оказывает заметное влияние как на скорость всего процесса пропитки, так и на степень равномерного распределения растворенного ингредиента по объему системы [1–5].

В предлагаемой работе предпринята попытка описать распределение диффундирующего в бипористой грануле вещества с учетом испарения растворителя, например, воды. Бипористая гранула аппроксимируется при этом системой плоских капилляров с поглощающими стенками. Способность стенок капилляров поглощать диффундирующую массу отражает, таким образом, наличие в пористом теле микропористых зон, заполняющих его объем с весьма заметной плотностью. Толщина стенок капилляров равна, очевидно, радиусу микропористой зоны. Предполагается, что зависимость скорости испарения растворителя, т.е. перемещения мениска, от времени такая же, как и при испарении чистой жидкости [1, 4]. Очевидно, что справедливо в области концентраций, далеких от насыщения. Отметим также, что имеющие место при испарении коллоидно-химические эффекты (адсорбция паров и образование тонких пленок жидкости [1, 4, 5] на стенках капилляра) могут быть учтены в первом приближении в величинах кинетических параметров.

Пусть мы имеем плоский достаточно узкий капилляр высотой H, длиной основания $2b$, толщиной стенок $L - b$ (см. рисунок), в котором $b \ll H$, и пусть он заполнен раствором высотой y_0 с концентрацией c_0. Предполагается, что в начальный момент времени стенки капилляра свободны



Схематическое изображение плоского капилляра. Пояснения к рисунку даны в тексте.

только от растворенного вещества. Испарение же растворителя происходит с поверхности y_0. Если $c(x, y, t)$ – концентрация вещества в растворе в объеме капилляра, то в предположении равенства коэффициентов диффузии D_i в направлениях x и y, очевидно, имеем

$$\partial c/\partial t = D_i(\partial^2 c/\partial x^2 + \partial^2 c/\partial y^2). \quad (1)$$

Дополним (1) системой граничных условий в виде

$$\begin{gathered} c(x, y, 0) = c_0, \\ \partial c(0, y, t)/\partial x = \partial c(x, 0, t)/\partial y = 0, \\ a_1(b, t) = Kc(b, y, t), \\ D_a \partial a_1(b, t)/\partial x = D_i \partial c(b, y, t)/\partial x. \end{gathered} \quad (2)$$

Здесь a_1 и D_a – концентрация и коэффициент диффузии растворенного вещества внутри стенок капилляра вдоль оси абсцисс, K – коэффициент Генри. Граничное условие на движущейся поверхности $y(t)$ будет приведено ниже.

Сформулируем задачу о распределении концентрации внутри стенок капилляра. Пусть

$$\begin{gathered} \partial a_1/\partial t = D_a \partial^2 a_1/\partial x^2, \\ a_1(x, 0) = 0, \quad a_1(b, t) = Kc(b, y, t), \\ D_i \partial c(b, y, t)/\partial x = D_a \partial a_1(b, t)/\partial x, \\ \partial a_1(L, t)/\partial x = 0. \end{gathered} \quad (3)$$

Как видно из (3), переносом вещества вдоль оси Y мы пренебрегаем. Это обусловлено тем, что, во-первых, в бипористой грануле микропористые зоны непосредственно между собой диффундирующей массой не обмениваются. Во-вторых (и это основное) ниже, за исключением особо оговоренных случаев, будет рассматриваться начальный этап процесса. При этом предполагается, что $\tau_1 \geq \geq \tau_y \approx \tau_a$, где τ_1, τ_y, τ_a – характерные времена испарения, диффузии в объеме капилляра вдоль оси Y и диффузии внутри его стенок вдоль оси X соответственно. Так как $L - b \ll y_0$, то $\tau_a/\tau_{ay} \ll 1$ (τ_{ay} – время диффузии вдоль оси Y внутри стенок) и даже за время τ_a перенос массы внутри стенок вдоль оси Y можно не рассматривать.

В бипористых средах характерные размеры макропор соизмеримы с размерами самих зон. Но отношение размеров зоны и всей гранулы ~10^{-2}–10^{-3}, поэтому $\tau_x/\tau_y \approx 10^{-4}$–$10^{-6}$, и перепадом концентрации по оси X в объеме капилляра можно пренебречь. Здесь τ_x – характерное время диффузии в направлении x. Введем среднюю концентрацию

$$c^*(y, t) = (2b)^{-1}\int_0^b c(x, y, t)dx.$$

На основе (1)–(3) можно получить

$$\partial c^*/\partial t = D_i \partial^2 c^*/\partial x^2 + D_a(2b)^{-1}\partial a_1(b, t)/\partial x. \quad (4)$$

Определяя $\partial a_1/\partial x$ из решения системы уравнений (3), находим

$$\frac{\partial c^*}{\partial t} + \frac{2KD_a}{b(L-b)}\frac{\partial}{\partial t}\int_0^t c^*(y, \theta) \times$$

$$\times \sum_{k=1}^{\infty} \exp[-\pi^2(k + 1/2)^2(t - \theta)/\tau_a]d\theta = D_i \Delta c^*.$$

Если ввести обозначение

$$a^* = \frac{2KD_a}{b(L-b)}\int_0^t c^*(y, \theta) \times$$

$$\times \sum_{k=1}^{\infty} \exp[-\pi^2(k + 1/2)^2(t - \theta)/\tau_a]d\theta,$$

то система уравнений (2) и (4) приобретает простой вид

$$\begin{gathered} \partial c^*/\partial t + \partial a^*/\partial t = D_i \Delta c^*, \\ c^*(y, 0) = c_0, \quad \partial c^*(0, t)/\partial y = 0. \end{gathered} \quad (5)$$

Таким образом, данный процесс можно рассматривать как массоперенос в среде с распределенными по ее объему стоками. Это позволяет получить граничное условие [1] на движущейся поверхности $y(t)$. Выделим (см. рисунок) слой Δy между y_1 и $y(t)$. Изменение количества вещества в нем равно, очевидно, количеству вещества, прошедшему через поверхность y_1

$$d\left(\int_0^t (c^* + a^*)dy\right)/dt = -D_i \partial c^*(y_1, t)/\partial y.$$

Но

$$d\left(\int_0^t (c^* + a^*)dy\right)/dt = \int_0^t (\partial(c^* + a^*)/\partial t)dy +$$

$$+ (c^*(y_1, t) + a^*(y_1, t))dy/dt.$$

Поэтому с учетом (5) имеем

$$\begin{gathered} D_i \partial c^*(y(t), t)/\partial y = \\ = -(c^*(y(t), t) + a^*(y(t), t))dy/dt. \end{gathered} \quad (6)$$

Входящая в (6) функция $y(t)$ характеризует перемещение мениска и должна определяться из решения уравнения диффузии о распределении паров жидкости над ее поверхностью. Например, для бесконечно длинного капилляра $y(t) = At^{1/2}$, где A – постоянная [1–4]. В данной зависимости от-

ражены и коллоидно-химические эффекты, наблюдающиеся при испарении: адсорбция паров на стенках капилляра и образование на них тонких пленок жидкости. В этих условиях при $\tau_a \ll \tau_y$ система уравнений (5), (6) имеет простое решение. Тогда

$$a^* = 2(L-b)Kc^*/b,$$

$$\partial c^*/\partial t = D_{ef}\Delta c^*,$$

$$D_{ef}\partial c^*(y(t), t)/\partial y = -c^*(y(t), t)dy/dt,$$

$$D_{ef} = D_i b/(b + 2K(L-b)).$$

Но так как $b \ll y_0$, то капилляр можно рассматривать как бесконечно длинный. Граничные условия тогда имеют вид

$$c^*(-\infty, t) = c^*(y, 0) = c_{01},$$

где $c_{01} = c_0 b/(b + (L-b)K)$. И в соответствии с [1, 4], получим

$$c = c_{01} + B\,\mathrm{erfc}(-y/2(D_{ef}t)^{1/2}).$$

При этом $y(t) = At^{1/2}$ [1, 4]. Значения постоянных A и B приведены в [1, 4].

Однако ясно, что, если концентрация паров жидкости во всем объеме над поверхностью испарения близка к насыщению, то перемещение мениска будет медленным. Это позволяет рассматривать данный процесс как квазистационарный и получить решение системы уравнений (5), (6). Положим, что в (6) $y(t)$ и dy/dt – постоянные величины, а в конечные формулы подставим их явные функциональные зависимости.

Применим к (5), (6) преобразование Лапласа. Так как

$$a^* = 2K(L-b)b^{-1}(\pi\tau_a)^{-1/2}\int_0^t c^*(y, \theta)(t-\theta)^{-1/2}d\theta$$

при $t/\tau_a \ll 1$, то, полагая $\tau_1 \geq \tau_a \approx \tau_y$, получим

$$d^2\Phi(y, s)/dy^2 - s(1 + \alpha(s))D_i^{-1}\Phi(y, s) + c_0 D_i^{-1} = 0,$$

$$d\Phi(0, s)/dy = 0,$$

$$D_i d\Phi(l, s)/dy = -(1 + \alpha(s))\Phi(l, s)\varphi, \qquad (7)$$

$$\Phi(y, s) = \int_0^\infty c^*(y, t)\exp(-st)dt,$$

$$\alpha(s) = 2K(L-b)b^{-1}(s\tau_a)^{-1/2},\ \tau_y' = l^2/D_i.$$

Здесь и далее $l = y(t)$ и $\varphi = dy/dt$ – постоянные величины. Решение (7) имеет вид

$$\Phi(y, s) = \frac{c_0}{1 + \alpha(s)} - \frac{c_0\varphi\,\mathrm{ch}\{(s\tau_y'[1 + \alpha(s)])^{1/2}y/l\}}{s\,\mathrm{ch}\{(s\tau_y'[1 + \alpha(s)])^{1/2}\}}\gamma(s), \qquad (8)$$

$$\gamma(s) = l/\{D_i(s\tau_y'[1 + \alpha(s)])^{1/2} \times \mathrm{th}\{(s\tau_y'[1 + \alpha(s)])^{1/2}\} + l\varphi[1 + \alpha(s)]\}.$$

Найдем асимптотику на начальном этапе процесса. Коэффициент Генри обычно составляет 10^2–10^3, а параметр $(L-b)/b \approx 1$ при объемных долях в бипористой грануле ~0.5. Поэтому, если бы при $|s\tau_a| \gg 1$ (т.е. $t/\tau_a \ll 1$) значение $|\alpha(s)|$ было много меньше единицы, то это соответствовало временам, при которых $t/\tau_a \ll 10^{-5}$–10^{-7}, что не представляет особого интереса. Полагая, что при таких значениях K (сильно сорбирующие стенки капилляра) величина $\alpha(s) \gg 1$, получим из (8)

$$\Phi(y, s) \approx c_0[s^{-1}\alpha^{-1}(s) + Z(s)\mu(s)],$$

$$Z(s) = s^{-1/2}\exp(-f_1 s^{1/4}), \qquad (9)$$

$$\mu(s) = (s^{3/4}f + q)^{-1},\quad q = 2K(L-b)b^{-1}\tau_a^{-1/2}.$$

Здесь $f_1 = a_1(1 - y/l), f = a_1 D_i/l, a_1 = (b_1\tau_y'\tau_a^{-1/2})^{1/2}, b_1 = 2(L-b)b^{-1}$.

Оригинал первого члена в (9) есть $Z_1(t) = b_1^{-1}(t/\tau_a)^{-1/2}$. Если $|(s\tau_a)^{3/4}| \gg b_1^{1/2}$, то $t/\tau_a \ll 10^{-3}$ при этих же K, что также не представляет интереса. Полагая $|(s\tau_a)^{3/4}| \ll b_1^{1/2}$ ($10^{-3} \ll t/\tau_a \ll 1$), находим, что в этом приближении $\mu(s) \approx q^{-1}$, поэтому оригинал второго слагаемого в (9) имеет вид

$$Z_2(t) = f_1 q^{-1}(\pi t)^{-1/2}\int_0^\infty R(u)\exp(-u^2/4t)du,$$

$$R(u) = 2^{-1}(\pi u^3)^{-1/2}\exp(-f_1^2/4u).$$

Вычисляя [6] асимптотику $Z_2(t)$ при малых t, имеем

$$c^*(y, t) = c_0 b_1^{-1}(t/\tau_a)^{-1/2}[1 - (2/3\pi)^{1/2} \times \exp(-3(b_1/2)^{2/3}(1 - y/l)^{4/3}(\tau_y'^2/t\tau_a)^{1/3}/4)]. \qquad (10)$$

Как видно из (10), в приближении сильносорбирующих стенок и при временах $(b_1)^{-2/3} \ll t/\tau_a \ll 1$ концентрация в объеме капилляра вдали от зоны испарения убывает и слабо зависит от скорости испарения растворителя, так как при этих условиях второй член в (10) экспоненциально мал. Если же $1 - y/l \ll 1$ (вблизи поверхности испарения), то при

определенном значении K показатель экспоненты во втором члене в (10) может быть много меньше единицы, и тогда

$$c^*(y, t) \approx b_1^{-1}[1 - (2/3\pi)^{1/2}](\tau_a/t)^{1/2} \times$$
$$\times \{1 + 3[b_1^2(1 - y/l)^4(\tau'_y)^2/t\tau_a]^{1/3} \times \quad (10')$$
$$\times [1 - (2/3\pi)^{1/2}]^{-1}/4^{8/3}\}.$$

Убывание концентрации имеет место, естественно, и здесь. Некоторое ее возрастание за счет испарения растворителя (второй член в фигурных скобках) незначительно. Таким образом, влияние фактора испарения растворителя в этом случае менее существенно, чем стенок капилляра, и учитывается заданием функции $l(t)$.

Рассмотрим случай слабосорбирующих стенок. При $|s\tau_a| \gg 1$ имеем в (9), что $\alpha(s) \ll 1$. В нулевом приближении по $\alpha(s)$ (учитывая, что и $|s\tau'_y| \gg 1$) после ряда преобразований получим из (10)

$$c^*(y, t) \approx c_0\{1 + \exp[\varphi(l - y + \varphi t)/D_i] \times$$
$$\times \operatorname{erfc}[\varphi l t^{1/2}/D_i\tau'_y + (l - y)(\tau'_y)^{1/2}/2lt^{1/2}] - \quad (11)$$
$$- \operatorname{erfc}[(l - y)(\tau'_y)^{1/2}/2lt^{1/2}]\}.$$

Как видно из (11), распределение концентрации в этом случае не зависит от K и τ_a, и ее рост определяется скоростью испарения растворителя, т.е. функцией $l(t)$. Но $\varphi l/D_i \approx 1$, поэтому вблизи зоны испарения

$$c^*(y, t) \approx c_0 \operatorname{erfc}[(y - l)(\tau'_y/t)^{1/2}/2l].$$

В первом же приближении по $\alpha(s)$, когда

$$(s\tau'_y[1 + \alpha(s)])^{1/2} \approx (s\tau'_y)^{1/2} + q(\tau'_y)^{1/2}/2\tau_a^{1/2}$$

из (8) следует, что

$$c^*(y, t) \approx c_0\{1 - \varphi l \exp(-m)/D_i(\tau'_y)^{1/2}b_2 \times$$
$$\times [-\exp(b_2k + b_2^2t)\operatorname{erfc}(b_2t^{1/2} + k/2t^{1/2}) + \quad (12)$$
$$+ \operatorname{erfc}(k/2t^{1/2})]\},$$

где

$$k = (\tau'_y)^{1/2}(1 - y/l),$$
$$b_2 = q/2 + \varphi l/D_i(\tau'_y)^{1/2},$$
$$m = q(\tau'_y)^{1/2}(1 - y/l)/2.$$

Рост или убывание концентрации определяется конкретными значениями параметров, входящих в (12).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Золотарев П.П.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 169. № 1. С. 83.
2. *Золотарев П.П.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 187.
3. *Бельков В.М.* // Коллоид. журн. 1992. Т. 54. № 5. С. 43.
4. *Золотарев П.П., Чураев Н.В.* // Там же. 1973. Т. 35. № 4. С. 665.
5. *Абаржи И.И., Малкин Э.С., Духин С.С.* // Там же. 1976. Т. 38. № 2. С. 321.
6. *Лаврентьев М.В., Шабат Б.В.* Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1973. 736 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2252–2257

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 536.7

ПРОБЛЕМЫ НЕСТЕХИОМЕТРИИ $BaCuO_2$

© 2000 г. Ю. Я. Сколис, М. Л. Ковба

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

Поступила в редакцию 13.10.99 г.

Методом ЭДС с фтор-ионным электролитом определены границы областей гомогенности купрата бария по меди и кислороду. Разработана оригинальная методика определения содержания карбонат-ионов в сложных оксокарбонатных соединениях. Установлено, что купрат бария, равновесно сосуществующий с CuO при 1120 K, $p(O_2)$ = 1 атм и $p(CO_2) = 10^{-4}$–$10^{-2.5}$ атм, имеет состав $BaCu_{1.15}O_{2.175}(CO_2)_{0.141}$.

Система Ba–Cu–O является одной из базовых при исследовании высокотемпературных сверхпроводников. Несмотря на то, что $BaCuO_2$ – одно из важнейших соединений в этой системе, известное уже более 20 лет [1–3], всесторонне изучалось многими исследователями, до сих пор многие сведения об этой фазе отличаются плохой согласованностью и противоречивостью. В частности, это относится к термодинамическим свойствам. Например, величины энтальпии образования $BaCuO_{2+\delta}$ из простых оксидов по данным разных авторов колеблются от 40.1 [4] до 94.5 [5] кДж/моль. Наблюдаются и различия в параметрах элементарной ячейки [6, 7], а также в оценке сверхстехиометрического кислорода [7–9]. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что все эти различия в большинстве случаев обусловлены не методическими ошибками разных авторов, а связаны с возможными вариациями состава исследуемой фазы вследствие различных условий синтеза и исследования образцов (контроль соотношения Ba/Cu, парциальные давления кислорода и диоксида углерода в газовой фазе и др.). Детальному исследованию этих проблем и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование возможности образования твердых растворов на основе $BaCuO_2$ проводили методом ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом [10–12]. Конструкция приборов и методика проведения эксперимента приведены в [12, 13]. Для решения поставленной задачи измеряли величины ЭДС электрохимической ячейки:

$$(-)Pt,O_2|BaCu_{1+x}O_{2+x+\delta}, BaF_2|BaF_2|CaO, CaF_2|Pt, O_2(+), \quad (I)$$

левый электрод которой представлял собой спеченные образцы в системе BaO–CuO с добавкой BaF_2 (из расчета ~0.3 моль BaF_2 на 1 моль BaO). Были изучены образцы с x = 0.0, 0.03, 0.05, 0.06, 0.08, 0.10, 0.13, 0.14, 0.15, 0.20, 1.0, 2.0, 2.5. Синтез образцов проводили керамическим методом, исходя из $BaCO_3$ (ч. д. а.) и CuO (ч. д. а.). Навески исходных веществ тщательно перемешивали и перетирали в агатовой ступке или планетарной мельнице с агатовыми контейнерами, прессовали в таблетки (∅15 мм, h = 5–10 мм) и прокаливали сначала при 820–850°C в течение 2 суток, а затем после перетирания при 890–900°C в течение 5 сут с промежуточным перетиранием образцов. Контроль фазового состава полученных образцов осуществляли рентгенографически с помощью камеры-монохроматора FR-552 ($CuK_{\alpha 1}$-излучение) фирмы "Nonius" с германием в качестве внутреннего стандарта. В качестве твердого электролита использовали монокристаллы BaF_2. Измерение ЭДС ячеек типа (I) проводили при температуре 1110 K, исключающей появление в исследуемом электроде низкотемпературной фазы $Ba_2Cu_3O_{5+\gamma}$, в токе кислорода, очищенного от следов влаги и углекислого газа пропусканием через колонки с гранулированным KOH и P_2O_5 при $p(O_2)$ = 1 атм.

Для определения содержания сверхстехиометрического кислорода в купрате бария, равновесно сосуществующего с CuO, использовали оригинальную методику на основе метода ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом, применен-

ную нами ранее для исследования кислородной нестехиометрии соединений в системе Sr–Cu–O [14]. С этой целью измеряли изотермические зависимости ЭДС ячейки

$$(-)Pt, O_2|BaCu_{1.15}O_{2.15+\delta}, CuO, BaF_2|BaF_2|CaO, CaF_2|Pt, O_2(+) \quad (II)$$

от парциального давления кислорода в газовой фазе. Для приготовления исследуемых электродов использовали спеченные образцы $BaCu_{1+x}O_{2+x+\delta}$ с $x = 1.0$, принадлежащие области равновесного сосуществования фаз $BaCu_{1.15}O_{2.15+\delta}$ и CuO (см. ниже). Схема экспериментальной установки приведена в [14]. Измерения проводили при двух температурах (1093 и 1123 K) в атмосфере газовой смеси Ar + O_2 при $p_{общ} = 1$ атм в режиме циркуляции. Парциальные давления кислорода варьировали от 1.0 до $10^{-1.5}$ атм.

Для исследования возможного содержания структурно связанного диоксида углерода изучали влияние парциального давления CO_2 в газовой фазе на величины ЭДС ячеек типа (II). В этих опытах использовали образцы $BaCu_{1+x}O_{2+x+\delta}$ с $x = 2.5$, соответствующие гетерогенной области. Измерения проводили в атмосфере циркулирующей смеси O_2 + CO_2 при $p_{общ} = 1$ атм. Схема экспериментальной установки аналогична приведенной в [14], однако, в циркуляционный контур включен дополнительный кварцевый реактор для задания парциальных давлений CO_2 в газовой фазе. Величины $p(CO_2)$ задавали с помощью гетерогенных смесей $SrCO_3$ + SrO, $CaCO_3$ + CaO и $BaCO_3$ + BaO, нагретых до требуемой температуры. Эту температуру рассчитывали на основе термодинамических данных для карбонатов щелочно-земельных металлов [15].

После сборки ячейки всю экспериментальную установку откачивали до высокого вакуума (остаточное давление не более 0.03 Па). Затем прибор с ячейкой нагревали до 500°C (при непрерывном вакуумировании) со скоростью, исключающей существенное ухудшение вакуума. Дальнейший нагрев до рабочих температур проводили в потоке очищенного кислорода во избежание термической диссоциации фаз в исследуемом электроде. В опытах по изучению влияния парциальных давлений O_2 или CO_2 на ЭДС ячеек типа (II) измерения начинали в потоке кислорода, после чего работу установки переводили в режим циркуляции, и измерения продолжали в атмосфере с заданными величинами $p(O_2)$ или $p(CO_2)$. Общее давление в циркуляционном контуре периодически уравнивали с атмосферным.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Катионная нестехиометрия купрата бария. На рис. 1 представлены величины ЭДС ячеек типа (I) в зависимости от соотношения Ba/Cu в исследуемом электроде. Рентгенофазовый анализ электродов после опытов подтвердил неизменность фазового состава в процессе электрохимических измерений. Постоянными остаются и параметры кристаллических решеток всех фаз, входящих в состав электродов. Это свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия оксидных фаз с добавками BaF_2 и электролитом. Из рис. 1 видно, что химический потенциал BaO (пропорциональный величинам ЭДС) постоянен только для образцов с $x \geq 0.15$. Следовательно, в равновесии с CuO находится не $BaCuO_{2+\delta}$, а фаза состава $BaCu_{1.15}O_{2.15+\delta}$. Этот результат согласуется с данными работы [7], в которой для исследования структуры купрата бария были использованы монокристаллы, полученные в качестве побочной фазы в процессе кристаллизации расплава при синтезе сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (т.е. расплава, в котором отношение Ba/Cu было заведомо больше, чем 1 : 1). Для полученного таким способом образца авторы [7] приводят формулу $Ba_{0.92}Cu_{1.06}O_{2.28}$, что в пересчете на 1 моль BaO соответствует формуле $BaCu_{1.152}O_{2.478}$. Тогда электрохимическая ячейка для образцов с $x \geq 0.15$ приобретает вид ячейки (II); ее потенциалобразующую реакцию можно записать

$$BaCu_{1.15}O_{2.15+\delta} + CaF_2 \longrightarrow BaF_2 + CaO + 1.15CuO + (\delta/2)O_2. \quad (1)$$

Следовательно, термодинамические функции реакции образования купрата бария из простых оксидов, определенные в [4, 16, 17] методом ЭДС, относятся в действительности не к стехиометрическому купрату $BaCuO_2$, а к фазе состава

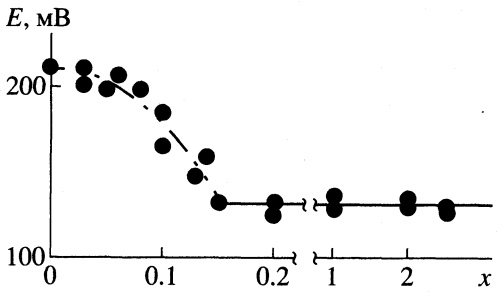


Рис. 1. Зависимость ЭДС ячейки (I) от соотношения Ba/Cu в исследуемом электроде при 1110 K и $p(O_2)$ = = 1 атм.

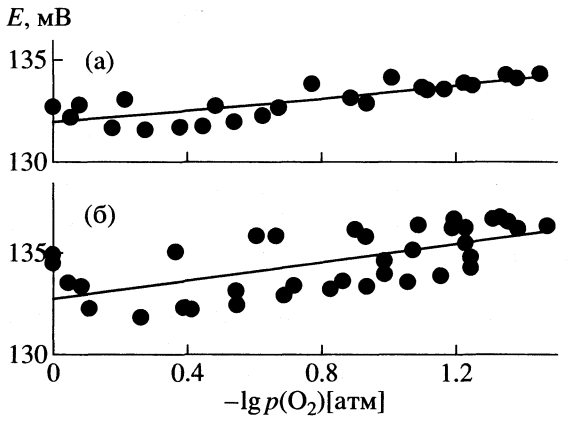


Рис. 2. Зависимости ЭДС ячейки (II) от парциального давления кислорода при 1123 (а) и 1093 K (б).

$BaCu_{1.15}O_{2.15+\delta}$, равновесно сосуществующей с CuO:

$$BaO + 1.15CuO + (\delta/2)O_2 \longrightarrow BaCu_{1.15}O_{2.15+\delta}. \quad (2)$$

Таким образом, становится понятной, по крайней мере, одна из причин расхождения энтальпий образования $BaCuO_2$, определенных, с одной стороны, калориметрическими методами [5, 18–21], а с другой – на основании исследования равновесий [4, 16, 17].

Для образцов с $x < 0.15$ измеряемые величины E быстро увеличиваются с уменьшением содержания CuO в исследуемом электроде (см. рис. 1), что соответствует росту химического потенциала BaO в исследуемых образцах. Следовательно, эти образцы принадлежат области фазы переменного состава $BaCu_{1+x}O_{2+x+\delta}$. Отметим, что равновесие в ячейке (I) при $0 < x < 0.15$ устанавливалось существенно медленнее, чем для образцов, принадлежащих гетерогенной области: для установления равновесных значений ЭДС после достижения рабочей температуры в случае ячеек типа (II) требовалось обычно не более 10–15 ч, а в случае ячейки (I) – не менее 30–40 ч. Кроме того, для ячейки (I) при $x < 0.15$ характерна не очень хорошая воспроизводимость величин E в параллельных опытах с разными партиями синтезированных образцов. Эти экспериментальные факты позволяют предположить, что фаза $BaCu_{1+x}O_{2+x+\delta}$ является не истинным твердым раствором CuO в $BaCuO_2$, а имеет более сложную структуру. Ответ на этот вопрос могут дать лишь рентгеноструктурные исследования образцов различного валового состава ($0 < x < 0.15$).

Отметим, что область переменного состава (по соотношению Ba/Cu) сравнительно невелика: она составляет всего ≈3.5 мол. % на фазовой диаграмме системы BaO–CuO. Поэтому вклад указанной области в величины $\Delta G°$ образования "стехиометрического" $BaCuO_{2+\delta}$ также невелик. Оценка с использованием уравнения Гиббса–Дюгема приводит к величине такого вклада, равной 3.4 кДж/моль. Однако при других температурах зависимость ЭДС ячеек типа (I) от величины x может быть другой (о чем свидетельствуют результаты предварительных экспериментов). Тогда и вклад в величины $\Delta G°$ образования $BaCuO_{2+\delta}$ будет другим. В таком случае даже при небольших различиях в величинах $\Delta G°$ значения энтальпии и энтропии образования $BaCuO_{2+\delta}$ могут значительно сильнее отличаться от соответствующих величин для $BaCu_{1.15}O_{2.15+\delta}$. Более полная информация о термодинамических свойствах фазы переменного состава $BaCu_{1+x}O_{2+x+\delta}$ может быть получена только после проведения аналогичных исследований в возможно более широком интервале температур.

Кислородная нестехиометрия. Результаты измерений величин ЭДС ячейки (II) в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе представлены на рис. 2. Экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квадратов в линейном приближении E, мВ $= a + b \lg p(O_2)$. Для двух изученных температур получили

T, K	1093	1123
a	129.9 ± 0.8	132.3 ± 0.3
$-b$	1.82 ± 0.81	1.41 ± 0.35

Значения a в пределах погрешностей совпадают с величинами $E°$, рассчитанными из данных [4] для $p(O_2) = 1$ атм: 129.7 и 129.5 ± 5.4 мВ соответственно. Угловые коэффициенты связаны со стехиометрическим коэффициентом при кислороде (δ/2) в уравнении потенциалобразующей реакции (1):

$$b = -\frac{\delta}{2}\frac{2.303RT \times 10^3}{2F},$$

откуда $\delta = -b(4F/2303RT)$. Для двух изученных температур найдено: $\delta = 0.034 \pm 0.015$ (1093 K) и $\delta = 0.025 \pm 0.006$ (1123 K). Поскольку в условиях эксперимента CaO и CuO кислородной нестехиометрией не обладают, величины δ однозначно характеризуют содержание сверхстехиометрического кислорода в купрате бария, равновесно сосуществующего с CuO. Практически линейный характер зависимости $E = f(\lg p(O_2))$ свидетельствует о том, что найденные величины δ не зависят (или слабо зависят) от парциального давления кислорода в газовой фазе при постоянной температуре для изученного интервала $p(O_2)$.

Следует отметить, что приводимая в [7] формула $Ba_{0.92}Cu_{1.06}O_{2.28}$ отвечает значительно большему содержанию сверхстехиометрического (по сравне-

нию с BaO и CuO) кислорода: $\delta = 0.478$ (см. выше). Такое расхождение можно объяснить тем, что исследуемые в [7] монокристаллы были получены в условиях *очень медленного* охлаждения закристаллизованного расплава до комнатной температуры. В таком образце содержание кислорода должно отвечать температурам, значительно более низким, чем в эксперименте настоящей работы. С результатами же работ [22–24], в которых содержание кислорода в купрате бария изучалось методом термобаланса в условиях, близких к условиям эксперимента в настоящей работе, согласованность наших данных значительно лучше. Так, по данным [22], для образца с соотношением Ba/Cu = 1 : 1 отношение O/(Ba + Cu) равно 2.07 при 1123 K и 2.08 при 1073 K. В [23] для образца с таким же соотношением Ba/Cu приведено значение 2.03 ± 0.02 при 1081 K. Согласно [24], образцу с соотношением Ba/Cu = 1 : 1.14 может быть приписан кислородный индекс, равный 2.13 ± 0.03 при 1073 K и 2.12 ± 0.03 при 1123 K.

Обращает на себя внимание несколько более высокое содержание сверхстехиометрического кислорода по данным [24]. Отметим, что в работе [24] содержание кислорода определялось по общей потере массы образцом по сравнению с продуктами его разложения и восстановления до (BaO + Cu). Можно предположить, что в этих опытах потеря массы происходила не только за счет кислорода, но и за счет структурно связанного диоксида углерода в исследованных образцах, что должно приводить к завышению величин кислородного индекса. Основанием для такого предположения служит появившееся сравнительно недавно сообщение о наличии карбонат-ионов в структуре $BaCuO_{2+\delta}$ [25]. Это стимулировало нас к постановке исследований по изучению возможности содержания структурно связанного CO_2 в купрате бария и оценке его количества.

Карбонат-ионы в "$BaCuO_2$". Сущность метода определения содержания химически связанного диоксида углерода в образцах в общих чертах аналогична подходу, использованному для определения содержания сверхстехиометрического кислорода. Если в уравнение потенциалобразующей реакции ячейки (II) входит углекислый газ:

$$BaCu_{1.15}O_{2.15+\delta} \cdot \nu CO_2 + CaF_2 \longrightarrow BaF_2 + CaO + 1.15CuO + (\delta/2)O_2 + \nu CO_2, \quad (3)$$

то ЭДС этой ячейки должна зависеть от парциального давления CO_2 в газовой фазе над ячейкой:

$$E = E^\circ - \nu\frac{RT}{2F}\ln p(CO_2) \quad (\text{при } p(O_2) = \text{const}). \quad (4)$$

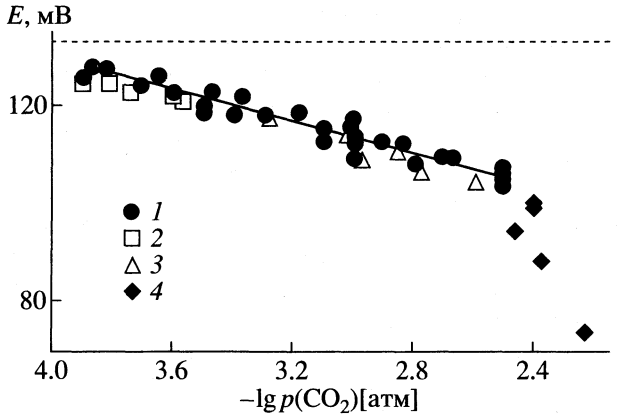


Рис. 3. Зависимость ЭДС ячейки (II) от парциального давления CO_2; $T = 1120$ K, $p(O_2 + CO_2) = 1$ атм. Величины $p(CO_2)$ заданы гетерогенными смесями: *1* – $SrCO_3 + SrO$, *2* – $BaCO_3 + BaO$, *3* – $CaCO_3 + CaO$, *4* – область разложения оксокарбоната бария.

Поскольку в условиях эксперимента наличие карбонат-ионов в CaO и CuO исключено, то величина ν, которая может быть рассчитана из углового коэффициента зависимости $E = a + b\lg p\,(CO_2)$ (или из величины $(\partial E/\partial \lg p\,(CO_2))_{T,\,p(O_2)}$ в случае, если ν зависит от $p(CO_2)$), должна однозначно определять содержание структурно связанного CO_2 в исследуемых образцах купрата бария.

На рис. 3 представлены результаты измерений ЭДС ячейки (II) при фиксированных парциальных давлениях CO_2 в газовой фазе при 1120 K и $p(O_2 + CO_2) = 1$ атм. Всего было проведено 10 опытов с разными партиями синтезированных образцов; в каждом из опытов получено от 2 до 10 экспериментальных точек. Парциальные давления диоксида углерода в циркулирующей газовой смеси $(O_2 + CO_2)$ задавали главным образом с помощью буферной гетерогенной смеси $SrCO_3 + SrO + CO_2$. Однако, поскольку точность задания величин $p(CO_2)$ зависит от надежности термодинамических данных для $SrCO_3$, в некоторых опытах использовали смеси $BaCO_3 + BaO$ или $CaCO_3 + CaO$. Как видно из рис. 3, способ задания $p(CO_2)$ практически не влияет на полученные результаты. Следует только отметить, что при задании относительно низких значений $p(CO_2)$ с помощью карбонатов кальция или бария равновесие в циркуляционном контуре устанавливалось значительно медленнее вследствие низких температур буферной гетерогенной смеси.

В ходе некоторых опытов работу экспериментальной установки переводили из режима циркуляции в режим протока O_2, очищенного от следов CO_2. В этих случаях величины ЭДС неизменно

возрастали до значений, характерных для опытов, проводимых в атмосфере чистого кислорода (на рис. 3 отмечены горизонтальной штриховой линией), однако, при обратном переходе на режим циркуляции довольно быстро (в течение 2–3 ч) возвращались к прежним значениям. Устойчивость величин ЭДС при измерениях в режиме циркуляции была подтверждена в контрольном опыте с холодной буферной смесью $SrCO_3$ + SrO (т.е. в атмосфере чистого кислорода). В ходе этого опыта при неоднократных переходах от режима циркуляции к протоку и наоборот с выдержками в каждом режиме в течение нескольких часов различие в измеряемых величинах ЭДС не превышало 1–2 мВ. Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о наличии карбонат-ионов в исследованных образцах купрата бария.

Из рис. 3 видно, что зависимость $E = f(\lg p(CO_2))$ имеет практически линейный характер в интервале $10^{-4} < p(CO_2) < 10^{-2.5}$ атм. Обработкой экспериментальных данных для этого интервала получено:

$$E \pm 4.3 \text{ мВ} = (65.8 \pm 4.9) - (15.7 \pm 1.6)\lg p(CO_2). \quad (5)$$

Отметим, что парциальное давление кислорода можно считать практически постоянным, так как величины $p(CO_2)$ на 2.5–4 порядка меньше общего давления газовой смеси. Поэтому очень небольшое изменение величин $p(O_2)$ не может оказывать заметного влияния на измеряемые величины ЭДС, тем более что зависимость $E = f(\lg p(O_2))$ для ячейки (II) очень слабая (см. выше). Величина ν, рассчитанная из углового коэффициента уравнения (5) и равная 0.141 ± 0.014, характеризует среднее содержание химически связанного CO_2 в структуре купрата бария в исследованном интервале парциальных давлений диоксида углерода. В то же время в ходе отдельных опытов можно было отметить слабо выраженную тенденцию к искривлению зависимости $E = f(\lg p(CO_2))$, что свидетельствует о возможности некоторого изменения величин ν в зависимости от парциального давления CO_2. Однако заметный разброс экспериментальных данных и относительно небольшой интервал изменения $p(CO_2)$ не позволили в рамках настоящей работы более строго оценить статистическими методами возможную зависимость ν от $p(CO_2)$.

При увеличении парциального давления CO_2 выше $10^{-2.5}$ атм измеряемые величины ЭДС быстро уменьшались (см. рис. 3), причем во всех случаях отмечалась явно выраженная тенденция к уменьшению величин E с увеличением времени выдержки ячейки при фиксированных значениях $p(CO_2)$. После одного из опытов, в котором ячейка (II) выдерживалась при $p(CO_2) = 10^{-2.4}$–$10^{-2.2}$ атм в течение 3 суток, исследуемый электрод оказался частично расплавленным. Расплав провзаимодействовал с деталями кварцевого зажима ячейки, а твердый остаток (по данным рентгенофазового анализа) представлял из себя только CuO. Следовательно, при высоких парциальных давлениях CO_2 (выше $10^{-2.5}$ атм при 1120 K) купрат бария не существует. Это необходимо учитывать при синтезе купрата бария (а возможно, и сверхпроводящих барийсодержащих фаз) из карбонатов в условиях, не исключающих повышенного содержания CO_2 в газовой фазе.

На основании проведенных исследований формулу купрата бария, равновесно сосуществующего с CuO при 1120 K, $p(O_2) = 1$ атм и $p(CO_2) = 10^{-4}$–$10^{-2.5}$ атм, можно представить в виде $BaCu_{1.15}O_{2.175}(CO_2)_{0.141}$. Это согласуется с формулой $BaCu_{1.09}O_{2.13}(CO_2)_{0.136}$, полученной при пересчете результатов [25] к 1 моль BaO. Несмотря на то, что последняя формула характеризует образец с несколько отличающимся соотношением Ba/Cu, хорошая согласованность содержания карбонат-ионов по нашим данным и [25] свидетельствует о применимости предложенной нами электрохимической методики определения содержания химически связанного CO_2 в сложнооксидных образцах. Необходимо отметить, что состав изученной нами фазы может меняться в зависимости от температуры, парциальных давлений кислорода и диоксида углерода в окружающей атмосфере, а также соотношения Ba/Cu при синтезе образцов. Не исключено, что именно этим объясняются противоречивые данные, опубликованные разными исследователями для образцов "$BaCuO_2$", полученных в разных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред. Сверхпроводимость" (проект № 96136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arjomand M., Machin D.J.* // J. Chem. Soc. Dalton. 1975. P. 1061.
2. *Migeon H.N., Jeannot F., Zanne M., Aubry J.* // Rev. Chim. Min. 1976. V. 13. P. 440.
3. *Kipka R., Müller-Buschbaum Hk.* // Z. Naturforsch. 1977. B. 32b. S. 121.
4. *Сколис Ю.Я., Пашин С.Ф., Ковба М.Л.* // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 12. С. 2792.
5. *Garson F.H., Raistrick J.D., Ginley D.S., Halloran J.W.* // J. Mater. Res. 1991. V. 6. № 5. P. 885.
6. *Gutau W., Müller-Buschbaum Hk.* // J. Less-Common Met. 1989. V. 152. P. L11.
7. *Paulus E.F., Miehe G., Fuess H. et al.* // J. Solid State Chem. 1991. V. 90. P. 17.

8. *Weller M.T., Lines D.R.* // Ibid. 1989. V. 82. P. 21.
9. *Straub U., Krug D., Ziegler Ch. et al.* // Mater. Res. Bull. 1989. V. 24. P. 681.
10. *Левицкий В.А.* // Вест. МГУ. Сер. 2. Химия. 1978. Т. 19. № 2. С. 107.
11. *Levitskii V.A.* // Rev. int. hautes Temper. Refract. 1979. V. 16. № 3. P. 187.
12. *Levitskii V.A.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 25. P. 9.
13. *Levitskii V.A., Skolis Yu.Ya.* // J. Chem. Thermodyn. 1974. V. 6. № 12. P. 1181.
14. *Сколис Ю.Я., Ковба М.Л., Храмцова Л.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1070.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: Наука, 1981. Т. 3. 396 с.
16. *Azad A.M., Sreedharan O.M.* // J. Mater. Sci. Lett. 1989. V. 8. P. 67.
17. *Zhanguo F., Chunlin J., Zhongxian Z.* // J. Less-Common Metals. 1990. V. 161. P. 49.
18. *Morss L.R., Dorris S.E., Lindemer T.B., Naito N.* // Eur. J. Solid. State Inorg. Chem. 1990. V. 27. № 1/2. P. 327.
19. *Idemoto Y., Takahashi J., Fueki K.* // Physica C. 1992. V. 194. № 1–2. P. 177.
20. *Zhon Z., Navrotsky A.* // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 11. P. 2920.
21. *Монаенкова А.С., Попова А.А., Зайцева Н.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 12. С. 21.
22. *Maiorova A.F., Mudretsova S.N., Pashin S.F., Bykov M.A.* // Thermochim. Acta. 1992. V. 197. P. 219.
23. *Lindemer T.B., Washburn F.A., MacDougall C.S.* // Physica C. 1992. V. 196. P. 390.
24. *Майорова А.Ф., Мудрецова С.Н., Сколис Ю.Я. и др.* // Докл. РАН, 1994. Т. 339. № 2. С. 210.
25. *Attfild J.P., Aranda M.A.J.* // Angew. Chem. 1993. B. 105. № 10. S. 1511.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2258–2259

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.763

ЭНТАЛЬПИЯ ИЗМЕНЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА ИОНА ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА ПРИ ПЕРЕХОДЕ ИЗ ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ В КВАДРАТНУЮ КООРДИНАЦИЮ В КИСЛОРОДНОМ ОКРУЖЕНИИ

© 2000 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 18.02.2000 г.

Энтальпия изменения координации иона двухвалентного железа при переходе из октаэдрической в квадратную координацию в кислородном окружении вычислена с использованием энтальпии образования соединения $CaFe_3Ti_4O_{12}$, в котором железо находится в квадратной координации в *A*-позициях перовскитоподобной структуры $NaMn_7O_{12}$. Приближенным методом расчета получены энтальпии образования соединений $CaFe_3Ti_4O_{12}$, $CaCu_3Mn_4O_{12}$, $CaCuTi_4O_{12}$ из простых оксидов.

Определение термодинамических характеристик, связанных с изменением координационного числа (КЧ) катионов при образовании сложных координационных оксидов из простых оксидов, существующих при стандартных условиях, является задачей энергетической кристаллохимии. В литературе давно используется понятие энергии (энтальпии) предпочтения катионов к определенному типу кислородного окружения. Энергии предпочтения ΔG° могут быть вычислены по уравнению

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \qquad (1)$$

где ΔH° и ΔS° – энтальпия и энтропия изменения КЧ. Величины ΔH° приведены для иона Fe^{2+} при переходе из октаэдрической координации в FeO (структурный тип хлорида натрия) в тетраэдрическую и восьмерную координацию в работе [1]. Недавно было установлено образование упорядоченной перовскитной фазы $CaFe_3Ti_4O_{12}$, устойчивой при 5 ГПа [2]. В соединении $CaFe_3Ti_4O_{12}$ (пр. гр. *Im*3, структурный тип $NaMn_7O_{12}$), атомы Ca и Fe находятся в A-позициях, а атомы Ti – в B-позициях структуры перовскита ABO_3 типа $CaTiO_3$. Атомы Ca находятся в искаженных икосаэдрах CaO_{12}, (расстояние Ca–O = 2.646 Å), занимая A'-позиции, атомы железа – в плоскоквадратной координации в A"-позиции с расстоянием Fe–O 2.038 Å, остальные восемь атомов кислорода находятся на большем удалении (2.77–3.24 Å). Таким образом, полиэдрическое описание соединения: CaO_{12}, $3FeO_4$ – квадрат, $4TiO_6$ – октаэдр. Структура выводится из структуры идеального перовскита *Pm*3*m* поворотом октаэдров TiO_6 вокруг одной из тройных осей.

При образовании $CaFe_3Ti_4O_{12}$ из индивидуальных оксидов координация катионов изменяется следующим образом: $CaO_6 \longrightarrow CaO_{12}$, $3FeO_6 \longrightarrow 3FeO_4$ (кв.), КЧ(Ti) = 6, как в исходном рутиле TiO_2. Энтальпия образования соединения из ильменита и перовскита была определена методом высокотемпературной калориметрии растворения в расплаве $2PbO \cdot B_2O_3$ при 801°C путем вбрасывания веществ с начальной температурой 22°C [3]. Термохимическое уравнение имеет вид

$$(3/4)FeTiO_3 + (1/4)CaTiO_3 = \\ = (1/4)CaFe_3Ti_4O_{12} + 11.53 \pm 2.32 \text{ кДж}. \qquad (2)$$

Энтальпии образования ильменита $FeTiO_3$ и перовскита $CaTiO_3$ из простых оксидов вычислены равными –26.75 и –80.92 кДж/моль по данным справочника [4]. Энтальпия образования (1/4) $CaFe_3Ti_4O_{12}$ из оксидов по реакции

$$0.24CaO + 0.75FeO + TiO_2 = (1/4)CaFe_3Ti_4O_{12}$$

равна –28.74 кДж или ΔH^{ox} = –115 кДж/моль для формулы $CaFe_3Ti_4O_{12}$.

Энтальпии образования соединений со структурой типа перовскита ABO_3 из простых оксидов аппроксимируются уравнением ΔH^{ox}, кДж/моль = $= -31.3 + 0.84\Sigma\Delta H$, где $\Sigma\Delta H$ – сумма энтальпий изменения КЧ катионов при формировании структуры перовскита [1]. Это уравнение используется при вычислении энтальпии изменения КЧ ($FeO_6 \longrightarrow FeO_4$ (кв). С учетом $\Delta H(CaO_6 \longrightarrow CaO_{12}) = -56$ кДж/моль можно записать [1]

$$\Delta H^{ox} = -31.3 + 0.84\{0.25 - 0.75\Delta H(Fe)\} = \\ = -28.74 \text{ кДж}. \qquad (3)$$

Энтальпия изменения КЧ ($FeO_6 \longrightarrow FeO_4$ (кв)) = $= 22.7 \approx 23$ кДж/моль, т.е. переход двухвалентного железа из октаэдрического в квадратное окружение является эндотермическим процессом.

В работе [2] приведены другие изоструктурные оксиды типа $NaMn_7O_{12}$, содержащие двухвалентную медь ($CaCu_3Ge_4O_{12}$, $CaCu_3Ti_4O_{12}$, $CaCu_3Mn_4O_{12}$), в которых медь находится в квадратной координации, как в тенорите CuO, Ca – в CaO_{12}, а четырехвалентные Ge, Ti, Mn – в октаэдрическом окружении ионов кислорода, как в простых оксидах GeO_2, TiO_2, MnO_2. Энтальпии образования этих соединений из простых оксидов также вычислены по уравнению для перовскитов. Образование из оксидов сопровождается изменением только КЧ(Ca) и $\Delta H^{ox}(CaCu_3Mn_4O_{12}) = -172$ кДж/моль. Энтальпии стабилизации соединений этого структурного типа с расщепленными A-позициями по отношению к простым оксидам во многом определяются изменением координации кальция при формировании полиэдров CaO_{12}.

Изменение энтропии в реакции (2) было вычислено с использованием экспериментальных данных по сжимаемости и коэффициенту температурного расширения при высоких давлениях в работе [3]: $\Delta S^\circ = 4.34 \pm 2.56$ Дж/(К моль). В этой реакции только ион железа изменяет свою координацию. В первом приближении полученную величину можно отнести к энтропии изменения координации $0.75(FeO_6 \longrightarrow FeO_4)$ или для моля FeO_6: $\Delta S = 5.8$ Дж/(К моль). Положительный знак и порядок величины ΔS не противоречат общим соображениям о связи энтропии со сложностью фрагмента структуры – координационного полиэдра MO_n. В таблице приведены известные к настоящему времени термодинамические характеристики изменения координации двухвалентного железа в кислородном окружении.

Энтальпии, энтропии и энергии Гиббса изменения КЧ (Fe^{2+})

Изменение КЧ	ΔH°, кДж/моль	S°, Дж/(К моль)	ΔG_{298}, кДж/моль
6 ⟶ 4 (тетр.)	20.9	(14.9)	(16.5) [1]
6 ⟶ 8	50	–	– [1]
6 ⟶ 4 (кв.)	23	(5.8)	(21)

Изменение $\Delta S(Mn^+)$ при переходе октаэдр ⟶ ⟶ тетраэдр является приблизительно постоянной величиной (14.9 Дж/(К моль)), если другие вклады в энтропию отсутствуют [1]. Вычисленные величины ΔH° и ΔG_{298} изменения КЧ (Fe^{2+}) могут быть использованы в приближенных расчетах термодинамических свойств еще неизученных сложных оксидов, содержащих двухвалентное железо.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Резницкий Л.А.* Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 1998. 146 с.
2. *Leinenweber K., Linton J., Navrotsky A. et al.* // Phys. Chem. Minerals. 1995. V. 22. P. 251.
3. *Linton J., Navrotsky A., Fei Y.* // Ibid. 1998. V. 25. P. 591.
4. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1982.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2260–2262

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127:547.466

ДИССОЦИАЦИЯ ГИДРОХЛОРИДОВ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ В РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА–ИЗОПРОПАНОЛ

© 2000 г. Н. В. Калинина, Л. В. Курицын, Л. Н. Хрипкова

Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию 02.11.99 г.

Методом потенциометрического титрования раствором NaOH определены термодинамические константы диссоциации протонированных эфиров глицина, DL-серина и DL-лейцина в растворителе изопропанол–вода с содержанием воды 10–90 мас. %. Установлено, что зависимость pK_a α-аминокислот от состава бинарного растворителя имеет минимум, обусловленный изменениями как в структуре растворителя, так и в сольватной оболочке протона.

При изучении реакционной способности α-аминокислот и реакций комплексообразования с их участием возникает необходимость расчета концентраций различных ионных форм α-аминокислот в растворе, для чего необходимы значения констант диссоциации метиловых и этиловых эфиров этих соединений.

Термодинамика диссоциации эфиров α-аминокислот в водно-органических средах изучена недостаточно [1], в связи с чем нами предпринята попытка определения термодинамических констант диссоциации протонированных этиловых эфиров α-аминокислот в растворителе изопропанол–вода с содержанием воды 10–90 мас. %.

В качестве объектов исследования использовали гидрохлориды этиловых эфиров глицина, DL-серина и DL-лейцина марки "ч" без дополнительной очистки. Изопропанол "х. ч." перегоняли на колонке. Рабочий раствор NaOH готовили из его насыщенного раствора и обезгаженных воды и изопропанола. При приготовлении растворов использовали бидистиллированную воду.

В работе применен метод потенциометрического титрования растворов гидрохлоридов эфиров α-аминокислоты щелочью в ячейке со стеклянным и хлорсеребряным электродами (цепь без переноса), использованный ранее для изучения диссоциации α-аминокислот в водно-органических средах [2, 3]. Указанный метод позволяет получить более точные значения констант диссоциации по сравнению с результатами, полученными в ячейке с переносом [1]. Это связано с отсутствием диффузионного потенциала, возникающего на границе раздела фаз исследуемый раствор – насыщенный раствор KCl, а также с устранением неопределенности в значении ионной силы раствора, которая возникает при неконтролируемом поступлении электролита из солевого мостика.

Основная трудность при работе с гидрохлоридами эфиров α-аминокислот заключается в их способности к гидролизу по эфирной связи [4, 5], в результате чего образуется гидрохлорид α-аминокислоты (примесь), причем выделить чистый гидрохлорид эфира путем перекристаллизации сложно вследствие близкой растворимости названных соединений.

В связи с этим была разработана методика обработки результатов потенциометрического титрования, позволяющая учесть содержание примеси и определить точные значения K_a эфиров α-аминокислот в присутствии гидрохлорида α-аминокислоты. При титровании щелочью примесь должна оттитровываться в начале титрования, о чем свидетельствуют значения pK_a катионов α-аминокислот и их эфиров в водных растворах, находящиеся в пределах 2–3 и 6–7 соответственно. Точка перегиба на кривых потенциометрического титрования соответствует содержанию примеси в эфире. После точки эквивалентности оттитровывается эфир. По кривым титрования после точки перегиба рассчитывали константу диссоциации эфира, используя уравнение:

$$pK_c = (E - E^0)/\Theta + \lg[(1 - \alpha)c_{Cl^-}/\alpha], \qquad (1)$$

где E и E^0 – ЭДС и стандартная ЭДС элемента; $\Theta = 2.3RT/F$; (c_{Cl^-} – концентрация Cl^- в растворе; $\alpha = c/c_+$ – доля оттитрованного эфира, c и c_+ – концентрации оттитрованной и неоттитрованной форм эфира соответственно, моль/л.

В табл. 1 даны результаты определения pK_c гидрохлоридов этиловых эфиров α-аминокислот в растворителе вода–изопропанол разного состава. Ионная сила раствора не изменялась в ходе опыта, так как она определялась количеством хлоргидрата эфира, внесенного в раствор. При титровании гидрохлорида эфира щелочью протекает реакция:

$$NH_3^+RCOO{-}C_2H_5 \longleftrightarrow NH_2RCOO{-}C_2H_5 + H^+.$$

Таблица 1. Результаты потенциометрического титрования гидрохлоридов этиловых эфиров глицина, DL-серина, DL-лейцина в растворителе изопропанол–вода при 298 K

I		II		III		I		II		III	
α	pK_c	α	pK_c	α	pK_c	α	pK_c	α	pK_c	α	pK_c
$x = 0.032$						$x = 0.310$					
0.338	7.74	0.432	7.05	0.331	7.72	0.355	7.26	0.328	6.63	–	–
0.386	7.73	0.494	7.05	0.372	7.72	0.439	7.25	0.422	6.64	–	–
0.434	7.74	0.556	7.04	0.455	7.71	0.524	7.24	–	–	–	–
0.482	7.74	0.615	7.04	0.497	7.70	$x = 0.411$					
0.530	7.72	0.658	7.05	0.579	7.70	0.040	7.12	0.315	6.64	0.299	6.90
$x = 0.070$						0.213	7.12	0.378	6.62	0.342	6.90
0.291	7.71	–	–	0.380	7.47	0.455	7.12	0.441	6.62	0.385	6.89
0.339	7.71	–	–	0.423	7.48	0.607	7.11	0.567	6.62	0.427	6.90
0.388	7.71	–	–	0.508	7.47	0.688	7.12	0.605	6.61	0.470	6.90
0.436	7.71	–	–	0.592	7.48	0.769	7.13	–	–	0.598	6.88
0.485	7.71	–	–	0.677	7.47					0.684	6.89
0.533	7.71	–	–	0.762	7.46	$x = 0.545$					
$x = 0.114$						0.338	7.26	0.012	6.82	6.89	0.293
0.375	7.60	0.314	6.92	0.165	7.28	0.434	7.24	0.224	6.80	6.87	0.335
0.422	7.59	0.377	6.94	0.248	7.29	0.483	7.24	0.336	6.80	6.89	0.377
0.562	7.59	0.440	6.94	0.330	7.30	0.579	7.22	0.446	6.80	6.90	0.418
0.609	7.60	0.502	6.94	0.371	7.30	0.676	7.25	0.559	6.79	6.90	0.460
0.656	7.60	–	–	0.412	7.30	–	–	–	–	6.90	0.502
0.750	7.59	–	–			–	–	–	–	6.91	0.586
$x = 0.230$						–	–	–		6.91	0.669
0.175	7.36	0.251	6.80	–	–	$x = 0.729$					
0.263	7.39	0.313	6.79	–	–	0.298	7.47	0.315	7.05	0.207	7.23
0.350	7.36	0.439	6.80	–	–	0.398	7.45	0.378	7.04	0.290	7.22
0.438	7.40	0.501	6.81	–	–	0.498	7.44	0.441	7.04	0.331	7.21
0.528	7.39	–	–	–	–	0.597	7.45	0.567	7.05	0.373	7.22
$x = 0.310$						0.697	7.47	–	–	0.414	7.22
0.101	7.25	0.047	6.63	–	–					0.497	7.22
0.186	7.24	0.141	6.63	–	–					0.580	7.22
0.270	7.25	0.234	6.62	–	–						

Обозначения: I – 18.5 мас. %, II – 36.5 мас. % и III – 6.68 мас. % гидрохлоридов глицина, DL-серина и DL-лейцина соответственно в гидрохлоридах этиловых эфиров указанных α-аминокислот; x – мольная доля изопропанола в растворителе, $I = 0.01$.

Число заряженных частиц в ходе реакции не изменяется, поэтому ионная сила не должна влиять на значения K_c. В табл. 2 приводятся значения pK_c гидрохлорида этилового эфира DL-лейцина в растворителе с молярной долей изопропанола $x = 0.230$ при значениях ионной силы 0.010 и 0.015. Видно, что в изученном диапазоне концентраций ионная сила, в пределах ошибки опыта, не влияет на pK_c. Поэтому величину pK_a рассчитывали как среднее арифметическое значений pK_c (табл. 3). Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что основность эфиров лейцина и глицина выше в воде, чем в смешанном растворителе вода–изопропанол. Значения pK_a эфиров в водном изопропаноле, так же как и в воде, значительно меньше, чем pK_{a2} соответствующих α-аминокислот [6], что связано с сильным электронодонорным влиянием ионизированной карбоксильной группы на диссоциацию протонированной аминогруппы в цвиттер-ионах α-аминокислот. Эфиры, в отличие от α-аминокислот, не способны к образованию цвиттер-ионов. Основность эфиров снижается по сравнению с α-аминокислотами и алифатическими аминами

Таблица 2. Результаты потенциометрического титрования гидрохлорида этилового эфира DL-лейцина в растворителе изопропанол–вода при 298 K (x = 0.230; содержание примеси 6.68 мас. %, c_{NaOH} = 0.570 моль/л)

V_{NaOH}, мл	E, мВ	pK_c	α
	I = 0.010		
0.229	2.869	6.94	0.230
0.287	2.987	6.93	0.300
0.344	3.106	6.93	0.370
0.401	3.217	6.94	0.440
0.459	3.330	6.94	0.520
0.516	3.453	6.94	0.590
0.573	3.585	6.93	0.670
	I = 0.015		
0.344	2.790	6.93	0.203
0.401	2.884	6.94	0.355
0.459	2.974	6.94	0.406
0.516	3.054	6.93	0.450
0.573	3.136	6.94	0.507
0.630	3.219	6.94	0.558

Таблица 3. Значения p$K_a \pm s_{pK_a} t_\alpha$ для гидрохлоридов этиловых эфиров глицина (I), DL-лейцина (II) и DL-серина (III) в растворителе изопропанол–вода при 298 K и I = 0.01

x	I	II	III
0.032	7.73 ± 0.01	7.71 ± 0.01	7.05 ± 0.02
0.070	7.71 ± 0.01	7.47 ± 0.01	–
0.114	7.59 ± 0.01	7.29 ± 0.01	6.93 ± 0.01
0.230	7.38 ± 0.01	6.93 ± 0.01	6.80 ± 0.01
0.310	7.24 ± 0.02	6.84 ± 0.01	6.63 ± 0.01
0.411	7.12 ± 0.01	6.89 ± 0.01	6.62 ± 0.02
0.545	7.24 ± 0.01	6.90 ± 0.01	6.80 ± 0.02
0.729	7.45 ± 0.02	7.22 ± 0.01	7.05 ± 0.02

за счет электроноакцепторного влияния эфирной связи.

Зависимость pK_a всех исследованных эфиров от молярной доли изопропанола в смешанном растворителе проходит через минимум при x = 0.3–0.4. Экстремальные зависимости pK_a от состава характерны для диссоциации большинства алифатических аминов в бинарных водно-органических смесях [7, 8]. Вместе с тем, для значений pK_{a2} α-аминокислот в смесях воды с изопропанолом данная зависимость не имеет экстремума [6]. Различное влияние состава растворителя на основность α-аминокислот и их эфиров связано, по-видимому, с различным характером специфической сольватации этих соединений. Минимум зависимости pK_a эфиров от состава бинарной смеси можно объяснить так же, как и для алифатических аминов, действием различных факторов. Снижение pK_a эфиров при малых добавках органического компонента, возможно, связано с изменением структуры бинарного растворителя. Возрастание основности эфиров при увеличении молярной доли изопропанола (>0.4) может быть результатом пересольватации протона [7, 8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dey B.P., Lahiri S.C.* // Indian J. Chem. A. 1989. V. 287. № 11. P. 979.
2. *Курицын Л.В., Калинина Н.В.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 119.
3. *Курицын Л.В., Калинина Н.В.* // Там же. 1993. Т. 67. № 9. С. 1791.
4. *Robson M.* // Nature. 1965. V. 208. № 16. P. 265.
5. *Connor W.A., Jones M.M., Tuleen D.L.* // Inorg. Chem. 1965. V. 4. № 8. P. 1129.
6. *Курицын Л.В., Калинина Н.В., Хрипкова Л.Н.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1724.
7. *Bates R.G.* // J. Electroanalytical Chem. 1971. V. 29. P. 1.
8. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 114.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2263–2264

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

КРИВАЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР ДЛЯ *н*-БУТАНОЛА

© 2000 г. Г. В. Степанов, К. А. Шахбанов, А. Р. Расулов

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт физики, Махачкала

Поступила в редакцию 02.11.99 г.

На адиабатическом калориметре методом термограмм определена кривая фазового равновесия нормального бутилового спирта в интервале температур 333.15–563.05 K и плотностей 789.0–270.0 кг/м^3 на линии кипения и в диапазоне температур 520.74–563.05 K и плотностей 61.9–270.0 кг/м^3 на линии конденсации. Составлено уравнение, учитывающее основные положения теории критических явлений и описывающее все полученные экспериментальные точки.

Исследованию плотности *н*-бутанола на линии фазового равновесия ρ_s посвящено значительное число публикаций, однако большинство из них охватывает интервал низких температур [1]. В справочных изданиях [2–4] данные о ρ_s в лучшем случае приведены для интервала температур 253–383 K [3], данные же о плотности пара на линии насыщения и вблизи критической точки малочисленны и противоречивы [3, 5].

Измерение изохорной теплоемкости позволило по всем экспериментальным изохорам определить точки на кривой фазового равновесия [6]. Температура при фиксированных плотностях определялась с помощью метода термограмм и по нарушению режима адиабатичности [6]. Дело в том, что при переходе пограничной кривой по изохоре теплоемкость C_V претерпевает скачок. Это влечет за собой нарушение адиабатичности, что точно фиксируется измерительной аппаратурой [6]. Измерение температуры производилось платиновым термометром сопротивления ПТС-10 с точностью 0.01 K. Погрешность в определении ортобарической плотности с учетом ошибок отнесения не превышала 0.1%. Для исследования использовался бутиловый спирт марки "х. ч." с концентрацией основного вещества 99.93%.

Полученные значения ρ представлены в табл. 1.

Экспериментальные значения плотности ρ, соответствующие температуре T перехода через левую и правую пограничные кривые, описаны уравнением, которое учитывает все основные положения теории скейлинга [7]:

$$\rho(T) = \rho_c(1 + B_0|\tau|^{\beta} + B_1|\tau|^{\beta+\Delta} + B_2|\tau|^{1-\alpha} + B_3\tau), \quad (1)$$

где β, α и Δ – критические индексы, причем $\alpha = 0.11$ и $\Delta = 0.45$ – фиксированы; B_0, B_1, B_2 и B_3 – критические амплитуды; ρ_c – критическая плотность; T_c – критическая температура. Здесь $\tau = (T_c - T)/T_c$ – приведенная температура. По нашим данным, $\rho_c = 270.0$ кг/м^3, $T_c = 563.05$ K.

Большинство исследователей предлагают близкие по величине критические параметры: $T_c = 562.98$ [4, 8] и 563.05 K [9], $\rho_c = 269.9$ [8] и 270 кг/м^3 [4]. Авторы [10] отмечают, что их данные наилучшим образом согласуются с результатами [4], однако сами предлагают значение $T_c = 562.17$ K, на 0.81 K меньшее. Значения β, B_0, B_1, B_2, B_3 и область аппроксимации по τ согласно (1) приведены в табл. 2.

Расхождение всех имеющихся в литературе данных от рассчитанных по (1) на линии фазового равновесия представлено на рисунке. Наиболее надежные усредненные данные со стороны жидкой фазы ([1, 3]) расходятся от рассчитанных по (1)

Таблица 1. Экспериментальные значения плотности (кг/м^3) в зависимости от температуры на линии фазового равновесия 1-бутанола

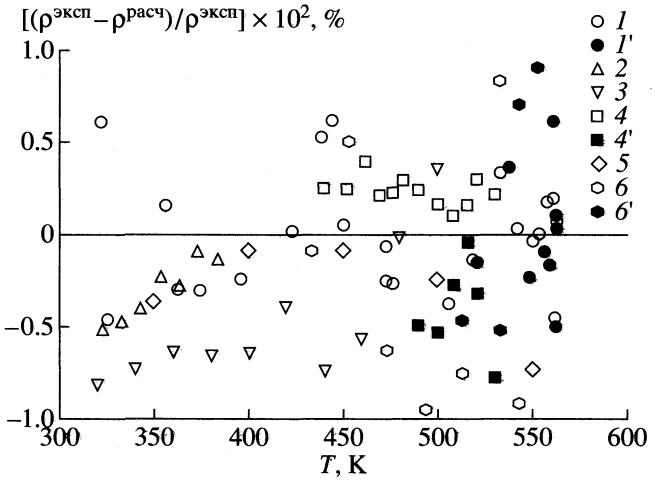
T, K	ρ	T, K	ρ	T, K	ρ
жидкость				насыщенный пар	
321.65	796.80	505.65	561.80	520.74	61.90
325.45	785.00	518.70	535.00	537.84	88.60
355.81	762.00	533.22	499.70	548.04	113.70
362.20	752.40	541.94	470.10	556.40	149.50
373.95	740.70	549.95	437.10	559.00	167.70
395.25	719.00	553.29	420.10	560.90	188.90
422.35	690.00	557.84	390.20	561.96	203.90
438.39	673.50	560.82	359.20	562.22	211.00
444.04	666.70	561.53	345.90	562.70	226.20
449.94	655.00	562.80	312.10	563.03	253.50
472.15	622.10	563.05	270.00	563.04	262.60
475.65	615.40			563.05	270.00

Таблица 2. Значения критического показателя β, критических амплитуд B_0, B_1, B_2, B_3 и область аппроксимации $\Delta\tau$ по уравнению (1) для кривых фазового равновесия *н*-бутанола

Область	β	B_0	B_1	B_2	B_3	$\Delta\tau \times 10^3$
Жидкость	0.327 ± 0.009	1.897 ± 0.020	0.793 ± 0.051	1.811 ± 0.103	−1.792 ± 0.178	0.44–430
Насыщенный пар	0.343 ± 0.022	−2.000 ± 0.037	−3.191 ± 0.095	3.622 ± 0.241	1.352 ± 0.482	0.62–75

менее, чем на 1%. Значения, полученные в интервале температур 200–560 K [2], хорошо описываются уравнением (1) (погрешность до 0.7%), и только ближайшие к критической температуре две последние экспериментальные точки отклоняются на 1.4 и 1.7%.

Что касается данных [5], то они определены по методике, учитывающей степень термического расширения спирта и, по всей вероятности, отличаются повышенной погрешностью. Кроме того, найденное значение критической температуры в [5] на 2 K ниже (561.0 K), и поэтому имеет место повышенное расхождение с нашими результатами, выходящее за пределы указанного на рисунке разброса данных.



Отклонение плотности на кривой фазового равновесия *н*-бутанола по данным разных авторов от значений, рассчитанных по уравнению (1); *1* – наши данные, *2* – [1], *3* – [2], *4* – [3], *5* – [4], *6* – [5]; *1'*, *4'* и *6'* – значения плотности в паровой фазе, *1–6* – в жидкой фазе.

Значения ρ, рассчитанные авторами [4] из уравнения состояния, составленного на основе их собственных *pVT*-данных, почти совпадают с данными из (1): отклонение не превышает 0.3% (за исключением точки при 550 K, где расхождение составляет 0.7%).

Что касается паровой фазы, то в основном отклонение данных [3] лежит в пределах 0.5% и только при приближении к критической температуре расхождение возрастает до 0.9%. Значения ρ, полученные в [5] при температурах, далеких от критической, хорошо согласуются с расчетом, но, вследствие различия в значениях критической температуры, вблизи T_c расхождение становится очень большим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хасаншин Т.С., Зыкова Т.Б.* // Инж.-физ. журн. 1984. Т. 47. № 3. С. 558.
2. *Dahnhauser W., Bahe L.W.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 10. P. 3058.
3. *Ambrose D., Townsend R.* // J. Chem. Soc. 1963. № 7. P. 3614.
4. *Золин В.С., Шелковенко А.Э., Васильковская Т.Н., Голубев И.Ф.* // ИФЖ. 1985. № 1329–85 Деп. С. 26.
5. *Ефремов Ю.В.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 6. С. 1240.
6. *Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М., Буй О.А.* Изохорная теплоемкость пропилового и изопропилового спиртов. Махачкала, 1989. С. 24.
7. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. С. 108.
8. *Timmermans J.* Physical Constant of Pure Organic Compounds. V. 2. N.Y.: Elsevier, 1965.
9. *Spenser C.F., Alder S.B.* // J. Chem. Eng. Data. 1978. V. 23. № 1. P. 82.
10. *Шахвердиев А.Н., Назиев Я.М., Сафаров Д.Т.* // ТВТ. 1994. Т. 32. № 1. С. 23.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2265–2268

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.28'161:536.717

ВИРИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ

© 2000 г. Д. А. Пряхин*, А. Д. Буланов*, В. В. Балабанов*, В. М. Степанов**

**Российская академия наук, Институт химии высокочистых веществ, Нижний Новгород*

***Нижегородский государственный университет им. Лобачевского*

Поступила в редакцию 03.12.99 г.

Рассмотрена задача нахождения температурной зависимости второго вириального коэффициента и оценки третьего вириального коэффициента на примере газообразного SiF_4. Показано, что результаты расчета с использованием модели прямоугольной потенциальной ямы для потенциала парного взаимодействия хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Для газообразного тетрафторида кремния известны параметры нескольких уравнений состояния: Ван-дер-Ваальса, Редлиха–Квонга и вириальное уравнение состояния [1–3]. Последнее представляет собой полином по обратным степеням объемов:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \ldots, \qquad (1)$$

где B, C, ... – второй, третий и т.д. вириальные коэффициенты.

В [3] был экспериментально определен второй вириальный коэффициент для тетрафторида кремния в интервале от 293 до 353 K. Сведений о величине третьего вириального коэффициента в литературе найдено не было.

Цель данной работы – исследование температурной зависимости второго вириального коэффициента в интервале от 260 до 292 K и оценка величины третьего вириального коэффициента, введение которого позволяет учитывать возрастающий вклад тройных взаимодействий молекул при повышенных давлениях и расширить область применимости вириального уравнения состояния (до 50 атм).

Для всех измерений был использован образец тетрафторида кремния, полученный по реакции терморазпада гексафторсиликата натрия и очищенный от примесей методом низкотемпературной ректификации. Полученный SiF_4 был проанализирован на молекулярные примеси ИК-спектроскопическим методом (спектрометр IFS-113V). Результаты анализа приведены в таблице.

При экспериментальном определении второго вириального коэффициента использовали установку, схема которой приведена на рис. 1. Для определения температурной зависимости второго вириального коэффициента применяли следующую методику проведения эксперимента. В охлажденный до 153 K термостатируемый баллон *1* загружали тетрафторид кремния. Его количество определяли по изменению массы баллона *12*, из которого проводили загрузку. Затем с помощью электронагревателя *3* разогревали баллон до 258 K и устанавливали постоянную скорость нагрева 2 K/ч. Температуру измеряли с помощью термопары медь–константан в дифференциальном включении, погрешность измерения температуры составляла 0.2 K. В ходе эксперимента фиксировали температуру и давление. Погрешность измерения

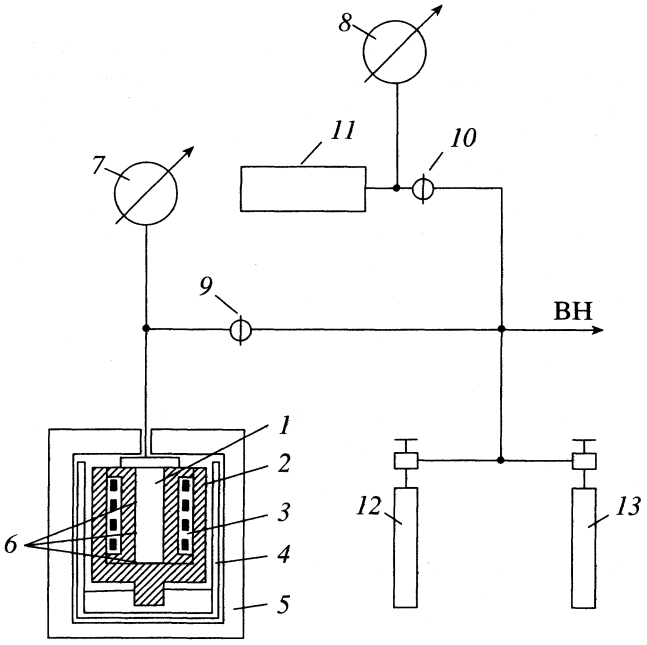


Рис. 1. Схема установки для измерения давления тетрафторида кремния: *1* – баллон, *2* – криостат, *3* – электронагреватель, *4* – металлический сосуд Дьюара, *5* – теплоизоляционный кожух, *6* – точки крепления термопар, *7*, *8* – манометры, *9*, *10* – краны, *11* – калиброванный объем, *12*, *13* – баллоны.

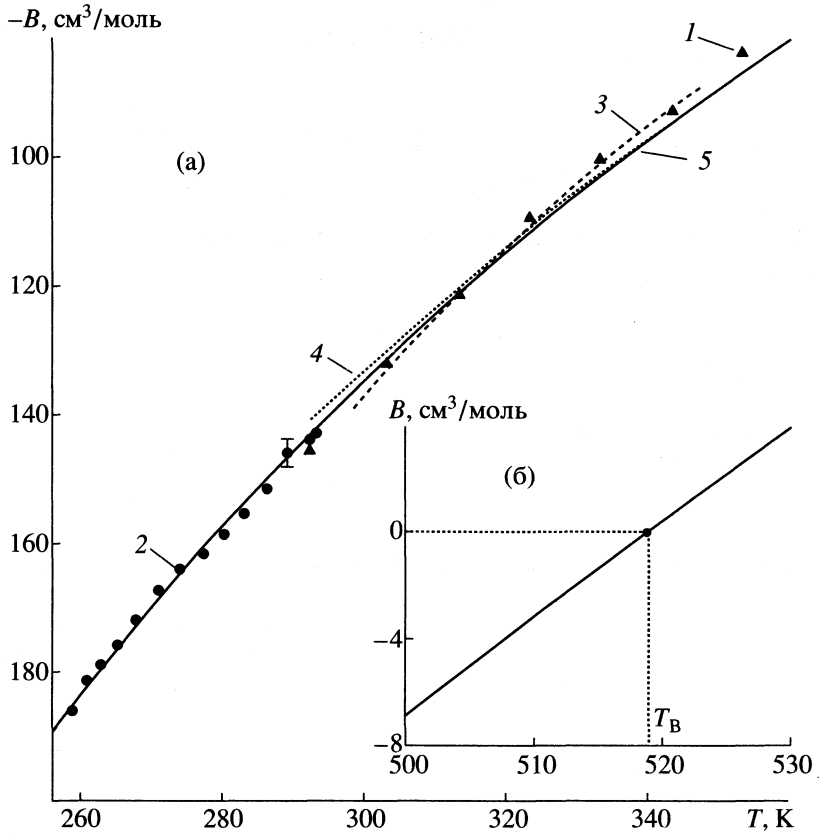


Рис. 2. Температурная зависимость второго вириального коэффициента. Экспериментальные результаты: *1* – [2], *2* – данная работа. Результаты расчета: *3* – [3], *4* – [4], *5* – данная работа (см. формулу (3)).

давления не превышала 0.02 атм. Температуру изменяли в пределах от 259 до 293 K. Повторяли эксперимент для другого количества вещества в том же объеме. Измерения проводили в интервале давлений от 1 до 4 атм.

Величины второго вириального коэффициента, полученные из экспериментальных данных по уравнению (1) для тетрафторида кремния в интервале от 260 до 292 K, приведены на рис. 2а.

Величину третьего вириального коэффициента определяли по следующей методике. Баллон *1* откачивали форвакуумным насосом до остаточного давления 1×10^{-2} мм рт. ст., загружали тетрафторид кремния с известной массой из баллона *12* в калиброванный объем *11* и измеряли давление при 292 K. Затем часть газа из баллона *1* переводили в баллон *13* и повторяли измерения с другой массой вещества. Количество тетрафторида кремния в баллоне *1* определяли по изменению массы баллонов *12* и *13*.

Измерения проводили при давлениях SiF_4 до 50 атм. Погрешность всех экспериментальных результатов указана на рис. 2, 3 в виде доверительного интервала с уровнем значимости 0.05. Полученная экспериментально зависимость давления газообразного тетрафторида кремния от числа молей в постоянном объеме при постоянной температуре T = 292 K приведена на рис. 3 (кривая *1*).

Для ее описания использовали уравнение (1) в следующем виде:

$$p = \frac{nRT}{V} + B\frac{n^2RT}{V^2} + C\frac{n^3RT}{V^3}. \qquad (2)$$

Экспериментальное приближение для значения $C(T)$ получали при подстановке в (2) значения $B(292) = -143.2$ для правого края исследованного интервала температур. Было найдено, что $C(292) = 5.1 \times 10^3$. На рис. 3 приведена кривая *2*, которую описывает вириальное уравнение со вторым и

Примесный состав тетрафторида кремния (c, мол. %)

Примесь	$c \times 10^3$
Si_2OF_6	80
CO_2	1
SiH_4	<1
CH_4	<1
HF	1.5

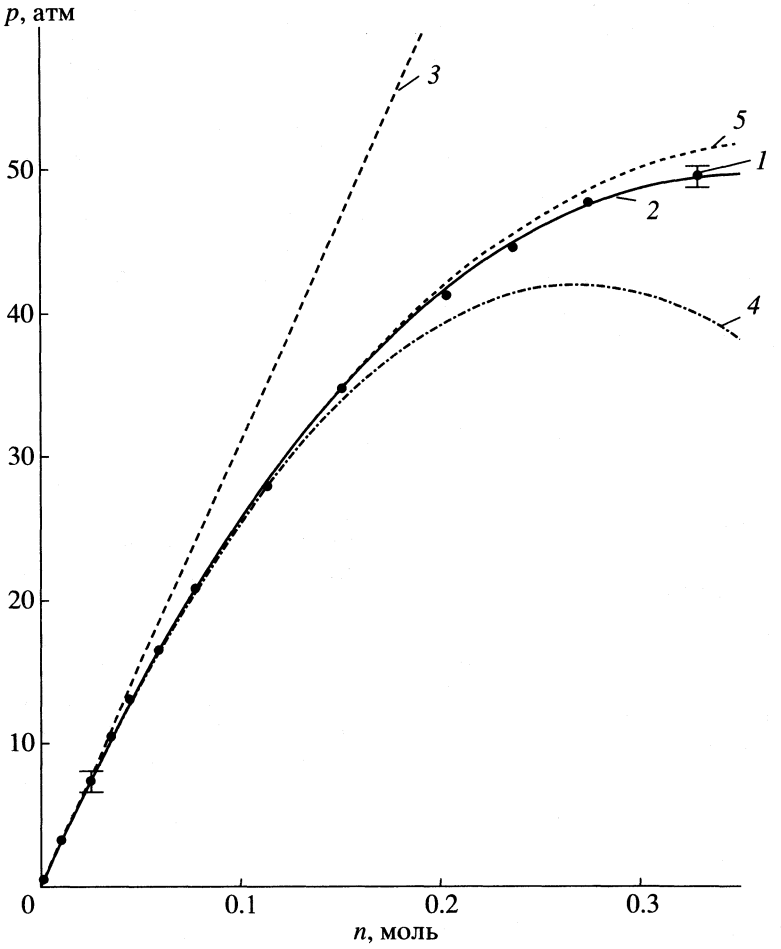


Рис. 3. Зависимость давления тетрафторида кремния от числа молей в постоянном объеме при T = 292 K – экспериментальные данные (*1*) и расчет из экспериментальных данных (*2*) по уравнению состояния идеального газа (*3*), по вириальному уравнению без учета третьего вириального коэффициента C(*4*) и по формуле (4) данной работы (*5*).

третьим коэффициентами. Видно, что она с точностью до нескольких процентов совпадает с экспериментальными точками для давлений до 50 атм.

Вириальные коэффициенты связаны с потенциалами межмолекулярного взаимодействия. Адекватный выбор потенциала и определение его параметров – важная теоретическая и практическая задача. Действительно, найденные параметры позволяют рассчитывать другие самые различные физико-химические свойства вещества. Решение подобной задачи позволяет найти функциональную зависимость вириальных коэффициентов от температуры и тем самым провести оправданную теоретическую интерполяцию и экстраполяцию экспериментальных зависимостей $B(T)$, $C(T)$ и т.д.

В работе [4] была разработана методика расчета $B(T)$ для трехпараметрического потенциала, учитывающего распределение заряда по оболочке сферы, моделирующей молекулы различного типа. Результаты математически громоздки и представлены в работе в виде таблиц для приведенных величин $B^*(r_0^*, T^*)$, $r_0^* = r_0/d$, $T^* = kT/\varepsilon$, $B^* = B(T)/(2\pi N r_0^3/3)$, где d – диаметр молекулы, σ, ε, r_0 – параметры потенциала, причем функция $\sigma/r_0 = f(r_0^*)$, такая, что при $d \longrightarrow 0$ указанный потенциал переходит в потенциал Леннард-Джонса. Результаты расчетов для SiF_4 представлены нами на рис. 2а (кривая *3*).

Теоретические расчеты величины второго вириального коэффициента для SiF_4 приведены также в работе [5]. При этом использовались представления об атом-атомных потенциалах. Было показано, что заметные поправки в величину $B(T)$ вносятся пространственным распределением заряда в молекуле SiF_4 – октиполь-октипольным и заметно меньше взаимодействиями октиполь–индуцированный диполь. Сравнение расчетных и экспериментальных значений показало согласие в пределах нескольких процентов. Соответствующие данные также приведены на рис. 2а. Отме-

тим, что экстраполяция расчетных результатов [4, 5] в область низких температур дает заметное рассогласование с нашими экспериментальными значениями.

Для практического использования более удобны потенциалы, позволяющие получить простые аналитические формулы для вириальных коэффициентов, по возможности не только для второго, но и для коэффициентов более высокого порядка. Такая возможность предоставляется трехпараметрическим потенциалом прямоугольной ямы (так называемый выровненный потенциал Пригожина) [6]:

$$\varphi(r) = \begin{cases} +\infty & \text{при} \quad 0 < r < \sigma, \\ -\varepsilon & \text{при} \quad \sigma < r < \alpha\sigma, \\ 0 & \text{при} \quad r > \alpha\sigma, \end{cases}$$

где α, σ, ε – параметры потенциала.

Для достаточно больших, близких по форме к сферически симметричным молекулам указанный потенциал позволяет получить достаточно простые результаты [6, 7]. Для второго вириального коэффициента расчетная формула имеет вид

$$B(T) = b_0[1 - \beta\delta], \qquad (3)$$

причем $b_0 = 2\pi N\sigma^3/3$, $\beta = \alpha^3 - 1$, $\delta = \exp(\varepsilon/kT) - 1$.

Указанные параметры потенциала определялись из экспериментальных данных по $B(T)$. Для их нахождения решалась система из двух уравнений:

$$\begin{cases} B(T_1) = f_1(\sigma_1, \varepsilon_1), \\ B(T_2) = f_2(\sigma_1, \varepsilon_1) \end{cases}$$

для заданной величины $\alpha = \alpha_1$ и различных значений T из изученного интервала. Операция повторялась неоднократно для различных значений α. Методом последовательных итераций минимизировалось отклонение от 1 коэффициента корреляции теоретической зависимости $B(T)$ от экспериментальных значений. Были получены следующие значения: $\varepsilon/k = 264$ K, $\sigma = 5.283 \times 10^{-8}$ см, $\alpha = 1.441$.

Результаты расчета с использованием уравнения (3) приведены на рис. 2а (кривая *5*). Видно хорошее согласие как с нашими, так и с литературными экспериментальными результатами. Расхождение теоретических и экспериментальных результатов не превышает 1%. На рис. 2б приведен также расчет $B(T)$ для высоких температур, откуда следует, что температура Бойля $T_B = 519$ K.

Принятая модель позволяет оценить и третий вириальный коэффициент [6]:

$$C(T) = (b_0^2/8)\{5 - (\alpha^6 - 18\alpha^4 + 32\alpha^3 - 15)\delta - (2\alpha^6 - 36\alpha^4 + 32\alpha^3 + 18\alpha^2 - 16)\delta^2 - (6\alpha^6 - 18\alpha^4 + 18\alpha^2 - 6)\delta^3\}. \qquad (4)$$

Расчет по уравнению (4) приведен на рис. 3 (кривая *5*). Величина третьего вириального коэффициента составила $C(292) = 6.06 \times 10^3$, что хорошо согласуется с полученной из экспериментальных данных.

Таким образом, принятая модель потенциала межмолекулярного взаимодействия в отличие от приведенных в [4, 5] позволила получить аналитическое выражение для третьего вириального коэффициента. Соответствующий расчет значительно лучше согласуется с экспериментом при высоких давлениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Физико-химические свойства неорганических соединений. Л.: Химия, 1987.
2. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
3. *Hamman S.D., McManamey, Pearce J.F.* // Trans. Faraday Soc. 1953. № 49. P. 351.
4. *De Rocco A.G., Hoovert W.G.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 4. February. P. 916.
5. *Takako Shinoda* // J. Phys. Soc. Japan. 1975. V. 38. № 1. P. 224.
6. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: НЛ, 1961. С. 141.
7. *Scott R.L.* // Phys. Chem. Adv. Treatise. 1973. V. 8. Pt. A. P. 21.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2269–2271

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.42.062:547.466

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ЦИСТЕИНА В ВОДЕ

© 2000 г. Д. Л. Котова*, О. И. Рожнова*, В. Ф. Селеменев*, Ю. С. Перегудов**

**Воронежский государственный университет*

***Воронежская государственная технологическая академия*

Поступила в редакцию 21.12.99 г.

Методом калориметрии определены термохимические характеристики растворения цистеина в воде. Показано, что процесс растворения цистеина в выбранном интервале концентраций сопровождается поглощением тепла; с возрастанием концентрации аминокислоты эндотермичность процесса увеличивается. Сделан вывод, что при растворении цистеина имеет место как гидрофильная, так и гидрофобная гидратация; с ростом концентрации аминокислоты преобладающим является разрушающий эффект.

Взаимодействие аминокислот с водой можно рассматривать как миниатюрную модель взаимодействия белка с растворителем. Проведенные до настоящего времени исследования в этой области касаются главным образом объемных и теплоемкостных характеристик растворов аминокислот [1, 2]. Большой интерес представляет проведение исследований, связанных с определением термохимических характеристик растворения аминокислот в воде – обычной среде протекания биологических реакций. Эти данные могут служить основой для анализа и выявления специфических и неспецифических взаимодействий аминокислот с растворителем. В качестве объекта исследования была выбран цистеин, участвующий в биохимических реакциях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы использовали цистеин фирмы "Reanal" (Венгрия) и бидистиллированную воду с удельной электропроводностью не более $1.4 \times \times 10^{-6}$ $(Ом/см)^{-1}$. Измерения теплот растворения цистеина проводили на дифференциальном микрокалориметре МИД-200 при 298 K. Ошибка калориметрических измерений не превышала 2%. В адиабатическом калориметре исследуемый образец аминокислоты массой 0.1–0.8 г, взвешенный с точностью ±0.0002 г, помещали в тонкостенную ампулу, которую загружали в воду объемом 50.00 $см^3$. Затем ампулу разбивали специальным штоком, и навеска аминокислоты высыпалась в раствор. Момент установления равновесия в результате перераспределения молекул цистеина в растворителе определяли по выходу термохимической кривой на нулевую линию [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 приведены термокинетические кривые растворения цистеина, представляющие энергию процесса как функцию времени $W = f(\tau)$. Из полученных данных следует, что для всех исследуемых концентраций растворение аминокислоты протекает с поглощением тепла. Термокинетические кривые имеют ярко выраженный максимум, который приходится на начальный период растворения аминокислоты (1–2 мин). Интенсивность теплопоглощения и длительность процесса растворения возрастают с ростом концентрации аминокислоты. Из приведенных на рис. 1, 2 данных видно, что максимальное разли-

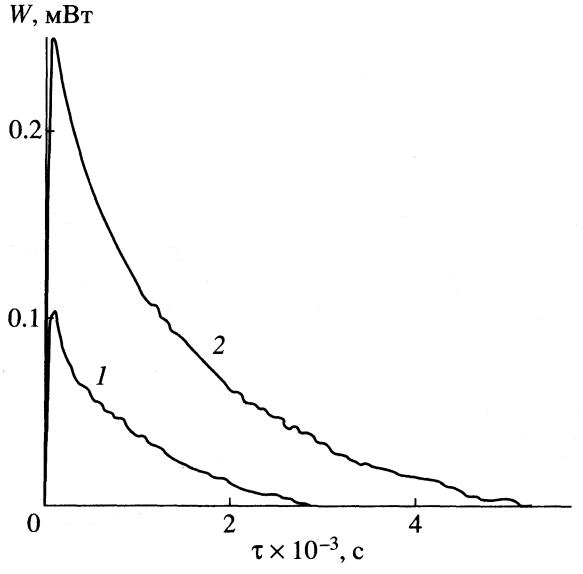


Рис. 1. Термокинетические кривые растворения цистеина при образовании раствора аминокислоты с концентрациями 0.0088 (*1*) и 0.0132 моль/л (*2*).

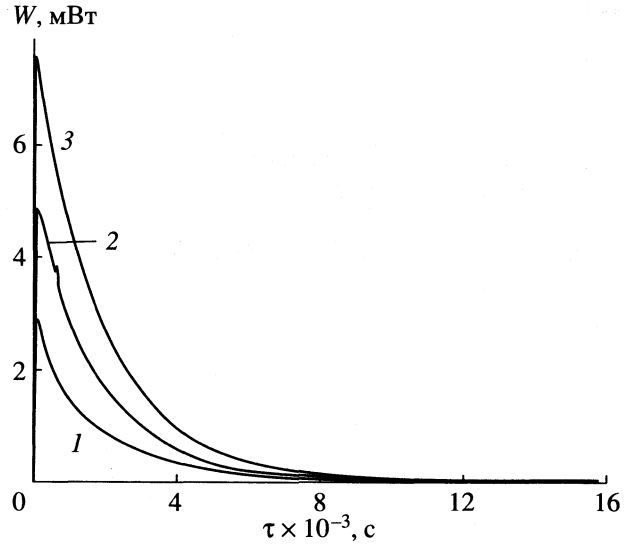


Рис. 2. Термокинетические кривые растворения цистеина при образовании раствора аминокислоты с концентрациями 0.0398 (*1*), 0.0600 (*2*) и 0.0880 моль/л (*3*).

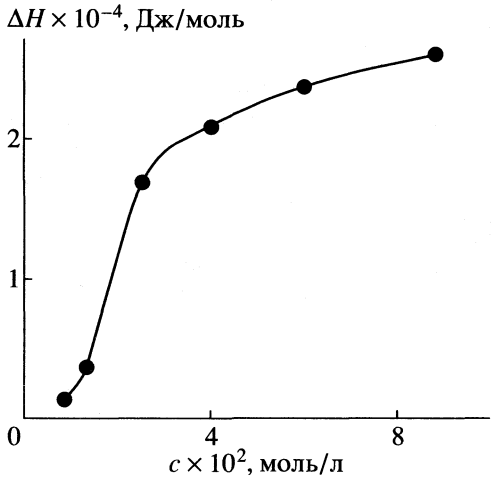
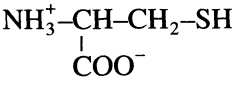


Рис. 3. Изотерма растворения цистеина в воде.

чие в величине эндотермического пика и длительности процесса наблюдается в области концентраций 0.010–0.025 моль/дм^3. Так, при увеличении концентрации цистеина в 2.5 раза максимум теплопоглощения возрастает в 15 раз, длительность процесса – в 4.5 раза. В интервале концентраций 0.025–0.090 моль/дм^3 интенсивность теплопоглощения изменяется пропорционально росту концентрации цистеина, длительность процесса при этом остается постоянной.

В водном растворе цистеин находится в виде биполярного иона



и способен к образованию ассоциатов за счет прямого парного взаимодействия цвиттер-ионов, а также в результате гидрофобного взаимодействия. О наличии в растворах аминокислот таких взаимодействий свидетельствуют данные [4, 5]. Однако имеющиеся сведения не позволяют сделать вывод, какой из механизмов ассоциации преобладает. Можно предположить, что различие в длительности и энергетике процесса обусловлено эффектом ассоциации при возрастании концентрации аминокислоты.

На рис. 3 представлены экспериментально полученные величины теплового эффекта растворения в зависимости от концентрации аминокислоты. Изотерма может быть отнесена к типу с непрерывно возрастающей, по мере увеличения концентрации цистеина, эндотермичностью [6]. Рост концентрации в 10 раз вызывает увеличение ΔH в ~20 раз. Следует отметить, что интегральная теплота растворения соединения во всей области концентраций является алгебраической суммой двух основных эффектов: эндотермического эффекта раздвигания ионов от положения их в решетке кристалла до среднего расстояния между ними в растворе данной концентрации и экзотермического эффекта гидратации, который является суммой ряда эндо- и экзоэффектов [6]. Чем больше концентрация аминокислоты, тем меньше изменение энтальпии, связанное с раздвиганием ионов кристалла. Вероятно, изменение структуры воды под влиянием цвиттер-ионов аминокислоты вносит значительных вклад в энергетику растворения.

Каждая молекула аминокислоты обладает присущей ей специфической степенью гидратации, которая определяется наличием в структуре аминокислоты заряженных, полярных и гидрофобных групп. При растворении аминокислоты происходит разрыв водородных связей $H_2O...H_2O$, переориентация молекул воды под влиянием силовых полей активных групп цистеина и образование новых структурных единиц между растворителем и цистеином. Бифункциональность молекул цистеина в растворенном состоянии (наличие гидрофобной неполярной боковой цепи и цвиттерионной части) приводит к тому, что при растворении аминокислоты необходимо учитывать конкуренцию гидрофобных и гидрофильных эффектов. Значение каждого вклада взаимосвязано и определяется концентрацией аминокислоты. Полученные экспериментальные результаты о возрастании эндотермичности в интервале исследуемых концентраций цистеина свидетельствуют о локальной упорядоченности молекул воды вблизи активных групп аминокислоты, вызывающей разрушающее влияние цистеина на структуру воды. Об общем разрушающем влиянии аминокислот на структуру Н-связанных растворителей указывают данные [7, 8]. Таким образом, при вза-

имодействии цистеина с водой преобладает гидрофильная гидратация.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lilley T.H.* Chemestry and Biochemistry of amio acids / Ed. by G.C. Barrett. N.Y.: Champan Hall, 1985, 684 p.
2. *Дюга Г., Пенни К.* Биоорганическая химия. М.: Мир, 1983. 512 с.
3. *Амелин А.Н., Лейкин Ю.А.* Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1991. 102 с.
4. *Spink Ch.H., Auker M.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. C. 1742.
5. *Абросимов В.К., Сибрина Г.В.* // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31. № 3. С. 60.
6. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов. Л.: Химия, 1976. 327 с.
7. *Абросимов В.К., Лявданский В.В., Крестов Г.А.* // Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. № 6. С. 784.
8. *Leyendekkers J.V.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 5449.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2272–2274

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.12

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ НЕОБМЕННО СОРБИРОВАННЫХ И ФИКСИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ФАЗЕ ИОНООБМЕННИКА

© 2000 г. О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 03.02.2000 г.

Предложен термодинамический подход к описанию необменной сорбции электролитов ионообменными смолами, позволяющий на основе экспериментальных данных и с учетом взаимовлияния рассчитать коэффициенты активности в фазе сорбента любого количества сорбированных электролитов и фиксированного электролита "функциональная группа–противоион".

Существующие в физической химии ионообменников представления о необменном поглощении электролитов обычно связывают с теорией мембранного равновесия Доннана. Согласно этой теории, из-за наличия в сорбенте фиксированного электролита высокой концентрации (функциональных групп) на границе фаз ионит–раствор существует скачок потенциала (доннановский потенциал), для компенсации которого происходит поглощение электролита ионитом [1, 2]. В разбавленных растворах необменная сорбция удовлетворительно описывается теорией Доннана [3, 4]. Расхождение экспериментальных и вычисленных величин необменной сорбции объясняют неоднородностью фазы сорбента: наличием пор и трещин, неравномерным распределением функциональных групп, наличием примесных функциональных групп, приводящих к ионному обмену [5–7].

С повышением концентрации внешнего раствора расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями существенно увеличивается. Для удовлетворительного описания в этом случае учитывают сжатие матрицы сорбента, изменение давления набухания и активности растворителя [1, 2]. Во всех подходах к описанию необменной сорбции электролитов ионообменниками подразумевается определяющая роль наличия в фазе сорбента фиксированного электролита (функциональная группа – противоион) [1, 2, 8, 9], однако вычислений коэффициентов активности этого электролита не производится. Это не позволяет проследить изменение состояния функциональных групп и количественно оценить их влияние на процесс сорбции электролита.

В данной работе предлагается подход, в рамках которого на основе экспериментальных данных возможно вычисление коэффициентов активности сорбированного и фиксированного электролитов в фазе ионообменника при любом количестве сорбируемых электролитов.

При описании систем "ионообменник–раствор электролита" необходимо правильно и обоснованно выбрать компоненты фазы ионита. Основное условие при этом таково: выбранные составные части должны выражать любое возможное изменение в составе фазы, и их число должно быть минимальным. С этой точки зрения, ионит в определенной ионной форме A с поглощенным растворителем $W(H_2O)$ и сорбированным электролитом вида AX удобнее представить как трехкомпонентную систему: первый компонент – фиксированный электролит RA "функциональная группа – противоион", второй компонент – растворитель W, третий компонент – электролит вида AX, где A – противоион с зарядом z_A, X – коион с зарядом z_X. Такое представление фазы ионита позволит описать возможные изменения в составе фазы смолы.

При одновременной сорбции нескольких электролитов AX_i ($i = 1, 2, \ldots, k$) количество компонентов системы будет равно ($k + 2$). Стандартным состоянием выбрано состояние ионита с фиксированным числом функциональных групп, не взаимодействующих между собой, находящегося в равновесии с водой. Коэффициент активности фиксированного электролита при этом равен единице.

Уравнение Гиббса–Дюгема для фазы ионита может быть записано в виде

$$\sum_i \bar{n}_i d\bar{\mu}_i = \sum_i \bar{n}_i d\ln\bar{a}_i = 0, \qquad (1)$$

где $\bar{n}_i$, $\bar{\mu}_i$ и $\bar{a}_i$ – число молей, химический потенциал и активность i-го компонента соответственно. Пользуясь последним равенством, выделим слагаемое с активностью воды и введем коэффи-

циенты активности, сопряженные со шкалой моляльностей, в результате чего получаем

$$\sum_i \bar{n}_i d\ln\bar{a}_i = \sum_i \bar{n}_i d\ln\bar{m}_i + \sum_i \bar{n}_i d\ln\bar{\gamma}_i + \overline{n_W}\ln\overline{a_W} = 0. \quad (2)$$

В простейшем случае доннановского равновесия моноионная форма ионита, содержащая только один фиксированный электролит типа RA, находится в равновесии с раствором одного электролита AX ($i = k = 1$). Распределение электролита AX между двумя фазами чаще всего описывается коэффициентами распределения:

$$\lambda_{AX_i} = \bar{m}_{AX_i}/m_{AX_i}, \quad (3)$$

однако, исходя из активностей электролита AX в растворе и сорбенте

$$a_{AX_i} = a_A^{z_{X_i}} a_{X_i}^{z_A} = m_A^{z_{X_i}} m_{X_i}^{z_A} (\gamma_\pm)^{z_A + z_{X_i}} = m_{AX_i}^{z_A + z_{X_i}} z_A^{z_A} z_{X_i}^{z_{X_i}} (\gamma_\pm)^{z_A + z_{X_i}},$$
$$\bar{a}_{AX_i} = \bar{a}_A^{z_{X_i}} \bar{a}_{X_i}^{z_A} = \bar{m}_A^{z_{X_i}} \bar{m}_{X_i}^{z_A} (\gamma_\pm)^{z_A + z_{X_i}} = (\bar{m}_{AR} + z_{X_i}\bar{m}_{AX_i})^{z_{X_i}} z_A^{z_A} \bar{m}_{AX_i}^{z_A} (\bar{\gamma}_\pm)^{z_A + z_{X_i}}, \quad (4)$$

в случае их равенства соотношение (3) можем записать следующим образом [2]:

$$\lambda_{AX_i} = \left(\frac{m_{AX_i}}{z_A \bar{m}_{RA}}\right)^{z_{X_i}/z_A} (z_A z_{X_i})^{z_{X_i}/z_A} \left(\frac{\gamma_\pm}{\bar{\gamma}_{AX_i}}\right)^{(z_{X_i} + z_A)/z_A}. \quad (5)$$

С одной стороны, уравнение (5) показывает реальное распределение электролита между фазами: в соотношении $\bar{m}_{AX_i}/m_{AX_i}$ в неявном виде учтено сродство ионита к AX_i (повышенное в случае, если это – органическое вещество) и перераспределение растворителя (учет воды в моляльностях). С другой стороны, в явном виде представлена зависимость распределения от концентрации вещества в растворе, зарядности электролита, количества функциональных групп в сорбенте [2]. Таким образом, выражение (5) применимо для описания широкого спектра систем и равновесий.

Из уравнения (5) выразим в явном виде коэффициент активности электролита AX_i в фазе ионита:

$$\bar{\gamma}_{AX_i}^{(z_{X_i} + z_A)/z_A} = \left(\frac{m_{AX_i}}{\bar{m}_{RA}}\right)^{z_{X_i}/z_A} \frac{\gamma_\pm^{(z_A + z_{X_i})/z_A} z_X^{z_{X_i}/z_A}}{\lambda_{AX_i}}. \quad (6)$$

Таким образом, чтобы рассчитать значения коэффициентов активности i-го электролита в фазе ионита, необходимы экспериментальные данные: моляльность вещества во внешнем растворе, среднеионный коэффициент активности внешнего раствора, моляльность функциональных групп в ионите и коэффициент распределения вещества между фазами.

Прологарифмировав и продифференцировав уравнение (5), получим

$$d\ln\lambda_{AX_i} = \frac{z_{X_i}}{z_A} d\ln m_{AX_i} - \frac{z_{X_i}}{z_A} d\ln\overline{m_{RA}} + \frac{z_{X_i} + z_A}{z_A} d\ln\gamma_\pm - \frac{z_{X_i} + z_A}{z_A} d\ln\overline{\gamma_{AX_i}}. \quad (7)$$

Выразим из (7) величину $d\ln\bar{\gamma}_{AX_i}$, подставим ее в уравнение (2) и выделим $d\ln\bar{\gamma}_{RA}$:

$$d\ln\bar{\gamma}_{RA} = -\sum_{i=1}^{k} \frac{\bar{n}_{AX_i} z_{X_i}}{\bar{n}_{RA}(z_A + z_{X_i})} d\ln m_{AX_i} - \frac{\sum_{i=1}^{k} \bar{n}_{AX_i}}{\bar{n}_{RA}} d\ln\gamma_\pm - \sum_{i=1}^{k} \frac{\bar{n}_{AX_i}}{\bar{n}_{RA}} d\ln\bar{m}_{AX_i} + \sum_{i=1}^{k} \frac{\bar{n}_{AX_i} z_A}{\bar{n}_{RA}(z_A + z_{X_i})} d\ln\lambda_{AX_i} - \left(\bar{n}_{RA} - \sum_{i=1}^{k} \frac{\bar{n}_{AX_i} z_A z_{X_i}}{(z_A + z_{X_i})}\right) d\ln\bar{m}_{RA} - \frac{\bar{n}_W}{\bar{n}_{RA}} d\ln\bar{a}_W. \quad (8)$$

Введем новую переменную $Q_i = \bar{n}_{AX_i}/\bar{n}_{RA}$, определяющую долю электролита AX_i, приходящуюся на одну функциональную группу ионита. Интегрирование полученного уравнения необходимо провести в пределах от состояния сравнения (ионит, насыщенный водой) Q_i^0 до интересующего состояния с выбранным составом смолы (ионит с поглощенными электролитами) Q_i:

$$\ln\bar{\gamma}_{RA} = -\sum_{i=1}^{k} \frac{z_{X_i}}{(z_A + z_{X_i})} \int_{Q_i^0}^{Q_i} Q_i d\ln m_{AX_i} - \sum_{i=1}^{k} \int_{Q_i^0}^{Q_i} Q_i d\ln\gamma_\pm - \sum_{i=1}^{k} \int_{Q_i^0}^{Q_i} Q_i d\ln\bar{m}_{AX_i} + \sum_{i=1}^{k} \frac{z_A}{(z_A + z_{X_i})} \int_{Q_i^0}^{Q_i} Q_i d\ln\lambda_{AX_i} - \int_{Q_i^0}^{Q_i} \left(\bar{n}_{RA} - \sum_{i=1}^{k} Q_i \frac{\bar{n}_{RA} z_A z_{X_i}}{(z_A + z_{X_i})}\right) d\ln\bar{m}_{RA} - \int_{Q_w^0}^{Q_w} d\ln\bar{a}_W. \quad (9)$$

В уравнении (9) можно выделить пять термов, которые отражают влияние тех или иных физико-химических факторов на величину коэффициента активности функциональной группы. Первое слагаемое (I терм) определяет влияние концентрации внешнего раствора, второе слагаемое (II терм) – взаимовлияние электролитов в растворе, третье слагаемое (III терм) – концентрирование электролита в ионите, следующих два слагаемых (IV терм) – влияние особенностей ионита (концентрация функциональных групп и сродство к электролиту), последнее слагаемое (V терм) учитывает перераспределение растворителя. Каждый терм включает составляющую, которая отражает влияние каждого из k электролитов.

Для вычисления по уравнению (9) коэффициентов активности фиксированного электролита (для интегрирования по Q_i) необходимы аналитические зависимости экспериментальных данных (моляльности вещества во внешнем растворе, среднеионного коэффициента активности внешнего раствора, моляльности функциональных групп в ионите и коэффициента распределения вещества между фазами) от Q_i (состава фазы сорбента).

Уравнения (6) и (9) позволяют рассчитать коэффициенты активности сорбированных и фиксированного электролитов в фазе сорбента при необменном поглощении веществ из раствора. В уравнениях математически отражено влияние различных факторов на коэффициенты активности и учтено взаимовлияние всех компонентов системы, что позволяет провести полный термодинамический анализ процессов, происходящих в ионообменной системе при необменном поглощении электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
2. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Наука, 1977. 336 с.
3. *Freeman D.H., Patel V.C., Buchanan T.B.* // J. Phys. Chem. 1965. № 5. P. 1477.
4. *Boyd G.E., Bunzl K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 8. P. 1776.
5. *Певницкая М.В., Козина А.А.* Необменное поглощение электролитов ионообменными мембранами. М., 1976. 12 с. – Деп. в ВИНИТИ, 1976. № 363-76 Деп.
6. *Gluckauf E., Watts R.E.* // Nature. 1961. V. 191. № 4791. P. 904.
7. *Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Шеретова Г.М.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2467.
8. *Мамченко А.В., Новоженюк М.С.* // Химия и технология воды. 1993. Т. 15. № 7–8. С. 508.
9. *Винокуров М.В., Дробачев А.А., Липунов И.Н.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1997. Вып. 22. С. 53–57.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2275–2276

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.212.532.6;541.13

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ИСПАРЕНИЕ ВОДЫ

© 2000 г. Н. Н. Красиков

Ковровская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 11.02.2000 г.

Установлено, что квазиоднородное электрическое поле высокой напряженности усиливает испарение жидкостей, причем сильнее при нахождении положительно заряженного электрода над поверхностью воды и водного раствора KCl (при этом направление электрического поля совпадает с направлением поля атмосферного электричества). На основании полученных результатов сделан вывод о преимущественной ориентации дипольных молекул воды в поверхностном слое кислородами в газовую фазу.

Электрическое поле влияет на физико-химические процессы, в частности фазовые превращения, что имеет большое научное и практическое значение [1].

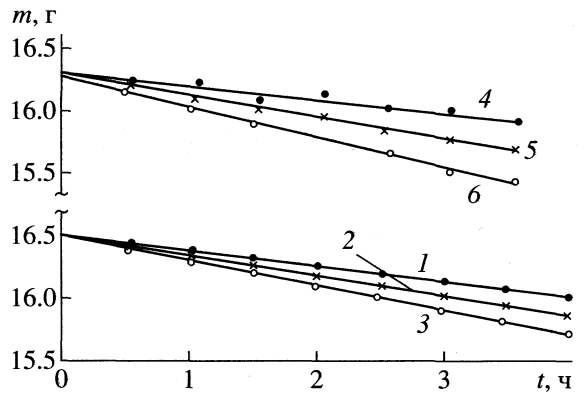
Особенность наших исследований в том, что действие электрического поля на жидкость осуществляется без ее контакта с потенциалзадающими электродами [2], вследствие чего электрический ток чрезвычайно мал, а в жидкости происходит поляризация по объемно-зарядовому типу. Данные эксперименты в определенной степени моделируют также процессы воздействия атмосферного электричества на испарение жидкостей.

Еще А. Вольта предположил, что при испарении воды происходит разделение электрических зарядов [3]. В исследованиях по физике атмосферы и атмосферному электричеству рассмотрены процессы заряжения капель воды, изучено поведение их в электрическом поле [4, 5]. Очевидно, что изучение влияния на состояние поверхности жидкости внешнего электрического поля может иметь самостоятельное прикладное и научное значение в связи с открывающейся возможностью управления фазовыми превращениями и установлением особенностей строения поверхностных слоев жидкости.

Ранее [6] при изучении особенностей электрического заряжения жидкости было подтверждено представление Фрумкина о преимущественной ориентации молекул на поверхности воды кислородными атомами в сторону газовой фазы. Вместе с тем, Флетчером [7] в рамках разработанной им теории было показано, что квазижидкие слои на поверхности льда имеют молекулярную ориентацию противоположной направленности.

Цель настоящей работы – установить влияние внешнего (бесконтактного) электрического поля на одно из фазовых превращений – переход из жидкого состояния в газообразное с учетом зарядовой асимметрии молекулярной ориентации в пределах поверхностных слоев воды. Экспериментальная установка, схема которой представлена в [2], содержит два одинаковых электрода, между которыми помещается диэлектрическая ячейка с исследуемой жидкостью. Между верхним электродом и жидкостью – газовая прослойка, нижний электрод отделен от жидкости диэлектрическим дном ячейки. Такое поле можно считать квазиоднородным вследствие наличия краевых приэлектродных эффектов. Напряжение, подаваемое на электроды, составляло $U = \pm 15$ кВ, межэлектродное расстояние 10 мм (толщина днища 0.5 мм, слой воды 1.5 мм, воздушный промежуток 8 мм), диаметр ячейки составлял 75 мм, верхнего электрода – 55 мм. Чтобы исключить избирательное испарение жидкости из зоны мениска материал ячейки выбирался несмачиваемым жидкостью (полиэтилен, тефлон). Испарение под влиянием электрического поля из электрообрабатываемой жидкости того и другого направления E и на контрольных образцах (в отсутствия поля), периодически определялось взвешиванием ячейки с жидкостью на микроаналитических весах с погрешностью ± 0.2 мг, при этом источник высокого напряжения блокировался. Температура эксперимента 20.0 ± 0.5°C, давление $p = 752$–761 мм рт. ст., относительная влажность ~45%. Воздух между верхним электродом и жидкостью свободно циркулировал одинаково для всех образцов (включая контрольные).

Результаты эксперимента для дистиллированной воды с удельной проводимостью $\chi = 2.2 \times \times 10^{-4}$ См/м, pH 6.4 и водного раствора KCl концентрацией 0.1 моль/дм^3 ($\chi = 1.7$ См/м) представлены на рисунке (зависимости *1*, *2*, *3* и *3*, *4*, *5* соответственно). Во всех случаях отмечено усиление испарения жидкости при действии электрического поля независимо от направления E. Данный эффект проявляется сильнее в случае нахождения положительно заряженного электрода над жидкос-



Зависимости изменения массы жидкости m от времени t для дистиллированной воды (*1–3*) и водного раствора KCl 0.1 моль/дм^3 (*4–6*): *1*, *4* – контрольные образцы; *3*, *6* и *2*, *5* – после обработки жидкости электрическим полем, направленным из газовой среды и обратно соответственно.

тью, когда поле направлено сверху вниз (ср. зависимость *3* с *2* и *6* – с *5*).

Установленное явление можно связать с наличием в граничных слоях молекулярных комплексов с OH^- и H^+-ионами, причем содержание первых больше, что, в свою очередь, косвенно свидетельствуют [6] о преимущественной ориентации дипольных молекул H_2O атомами кислорода в сторону газовой фазы. Характер уменьшения массы жидкости во времени показывает, что изменение их объемной электропроводности не оказывает заметного влияния на испарение водной системы. Это позволяет сосредоточить внимание на процессах, идущих на поверхности жидкости.

Неоднородность электрического поля проявлялась на краях медных электродных пластин, так как их диаметр был меньше, чем поверхности жидкости. Можно предположить, что именно в этих местах шло активней выделение ионов и испарение жидкости.

Попутно был выполнен качественный эксперимент с помещением в диэлектрическую ячейку индикаторной бумаги, смоченной водой. Было установлено уменьшение pH при нахождении положительного электрода сверху, особенно в области неоднородного поля игольчатого электрода (уменьшение pH в пределах 1–2 за 20 мин экспозиции).

Рассматриваемое здесь действие электрического поля, осуществляемое без контакта электродов и жидкости, исключает токовые эффекты и приэлектродные процессы, характерные для случая погружения потенциалзадающих электродов в жидкость. Оно, по-видимому, может эффективно использоваться для исследования поверхности жидкости. Вместе с тем, наблюдаемая большая интенсивность испарения при электрическом поле E, направленном сверху вниз (т.е. совпадающем с направлением атмосферного электрического поля) позволяет предположить его влияние на аналогичные процессы в природе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Громов В.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1789.
2. *Красиков Н.Н., Шуваева О.В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 1110.
3. *Балбачан М.Я.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. № 6. С. 1358.
4. *Шишкин Н.С., Химач М.А., Чикирова Г.А.* // Там же. 1977. Т. 232. № 5. С. 1046.
5. *Мейсон Б.Дж.* Физика облаков. Л.: Гидрометеоиздат, 1961. 542 с.
6. *Красиков Н.Н., Маренкова Т.М.* // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 6. С. 885.
7. *Fletcher N.* The Chemical Physics of Ice. Cambridge, 1970.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2277–2278

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.12.01

РАСЧЕТ СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫХ СМЕЩЕНИЙ АТОМОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

© 2000 г. В. И. Ивлев, В. В. Батин

Мордовский государственный университет, Саранск

Поступила в редакцию 10.03.2000 г.

Приведены расчеты среднеквадратичных смещений атомов из узлов кристаллической решетки на основании модели с параметром беспорядка (по энтропии). Показано, что полученные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными данными и рассчитанными на основе других теоретических моделей.

В исследованиях последнего времени все большее внимание уделяется анализу самых разных явлений с позиций порядка и беспорядка. Существенно, что в первую очередь рассматривается порядок пространственный: размещение разнородных атомов в кристалле, расположение молекул в растворе, взаимная ориентация спинов в магнетиках и т.п. Термодинамическая мера степени беспорядка в системе – энтропия – при этом также должна быть связана, в первую очередь, с пространственными характеристиками. В работах [1–5] был развит подход к определению степени разупорядочения в конденсированных состояниях веществ и расчету их энтропии, основанный на использовании одной из такого рода характеристик – параметра беспорядка σ^2, рассчитываемого как дисперсия размещения атомов в приведенной ячейке Вигнера–Зейтца. В кристаллах параметр σ идентифицируется со среднеквадратичным смещением атомов из положения равновесия $(\overline{u^2})^{1/2}$ в узле кристаллической решетки. Формула для расчета энтропии в этой модели имеет вид

$$S = R\ln(1 + \chi_0\sigma^3 T^{3/2}), \qquad (1)$$

где χ_0 – постоянная, которую можно рассматривать как подгоночный параметр типа температуры Дебая.

Из (1) следует

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 \frac{T_0}{T}\left[\frac{\exp(S/R)-1}{\exp(S_0/R)-1}\right]^{3/2}, \qquad (2)$$

где σ_0^2 – значение параметра беспорядка при некоторой температуре T_0 и соответствующем значении энтропии S_0. Если величина σ_0 известна, то соотношение (2) позволяет рассчитать температурную зависимость параметра σ.

Цель данной работы – расчет $\overline{u^2}$ в кристаллах разного типа на основе экспериментальных данных по энтропии с использованием формулы (2). Для расчетов использованы экспериментальные данные по температурной зависимости энтропии из [6]. При отсутствии таких данных энтропию

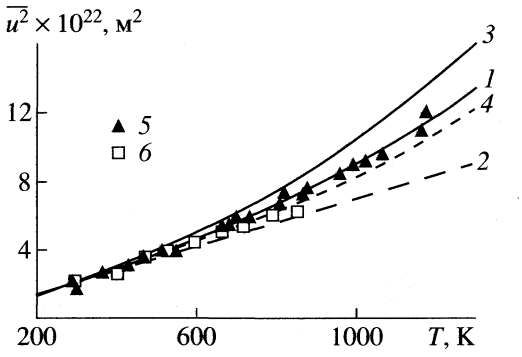


Рис. 1. Зависимость $\overline{u^2}$ в Cu от температуры; *1* – расчет по формуле (2), *2* – по теории Дебая, *3* и *4* – расчет ангармонических и квазиангармонических $\overline{u^2}$ соответственно по данным [10], *5* и *6* – экспериментальные данные [9] и [10] соответственно.

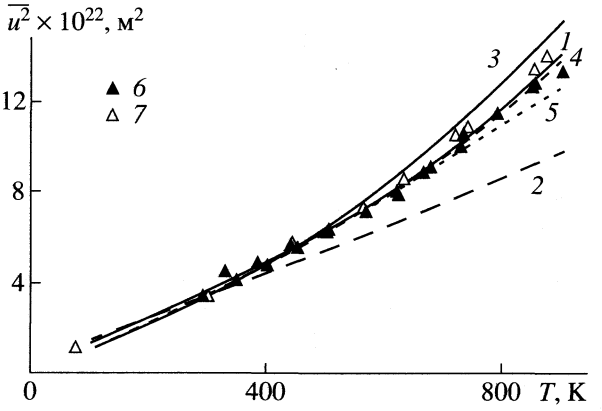


Рис. 2. Зависимости $\overline{u^2}$ в Al от температуры; *1–4* – см. рис. 1, *5* – расчет $\overline{u^2}$ с использованием потенциала Морзе по данным [17], *6* и *7* – экспериментальные данные [9] и [11] соответственно.

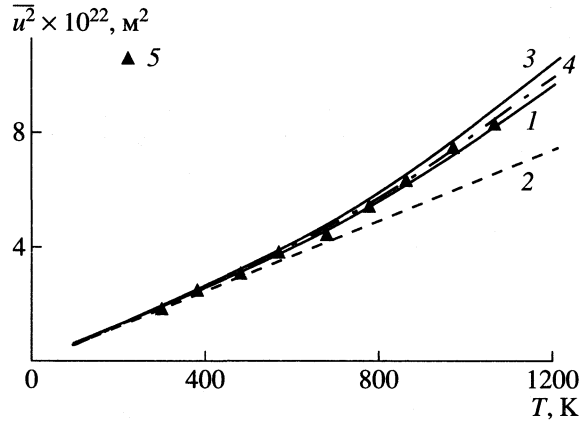


Рис. 3. Зависимости $\overline{u^2}$ в Au от температуры; *1–4* – см. рис. 1, *5* – экспериментальные данные [12].

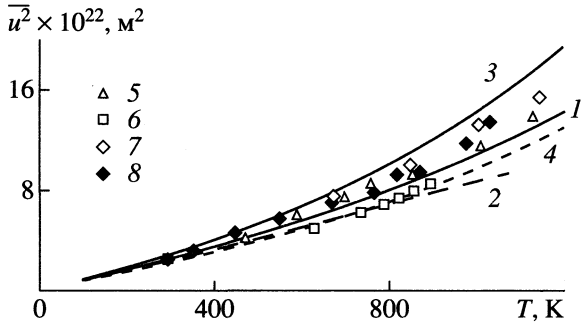


Рис. 4. Зависимости $\overline{u^2}$ в Ag от температуры; *1–4* – см. рис. 1, *5*, *6* и *7* – экспериментальные данные по Боковитцу, Хаворсу и Спидбороуху соответственно [10], *8* – экспериментальные данные [13].

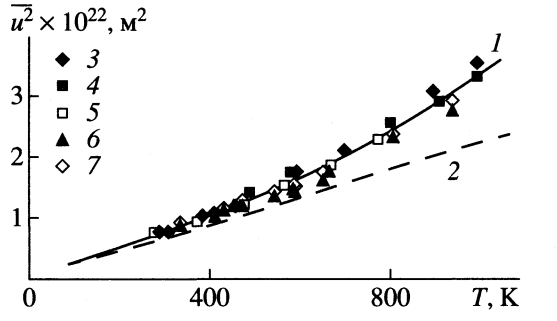


Рис. 5. Зависимости $\overline{u^2}$ в KCl от температуры; *1* и *2* – см. рис. 1; *3* и *4* – экспериментальные данные для рефлексов (600) и (400) [9], *5* и *6* – экспериментальные данные [14] и [15] соответственно, *7* – экспериментальные данные [15] с поправочным коэффициентом.

рассчитывали по теплоемкости [7, 8] из соотношения

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT.$$

Результаты расчетов для металлов с кубическими кристаллическими решетками: меди, алюминия, золота, серебра и ионного кристалла KCl приведены на рис. 1–5. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными [9–15], а также с расчетными данными, полученными на основе различных теоретических моделей [10, 16] свидетельствует о том, что предлагаемая нами модель описывает температурные зависимости $\overline{u^2}$ достаточно точно.

Как известно, при низких температурах наилучшее согласие с экспериментом при описании теплового движения атомов и обусловленных этим движением свойств кристаллов дает модель Дебая, основанная на гармоническом приближении. В области же высоких температур весьма существен вклад ангармонизма. Существующие теории ангармонизма достаточно сложны и содержат, как правило, несколько параметров, носящих характер подгоночных (например, эмпирическая формула для расчета $\overline{u^2}$ [10, 15] содержит два подгоночных параметра). Предлагаемая нами модель, хотя и является по сути полуэмпирической, дает хорошее согласие с экспериментом и, отличаясь математической простотой, содержит лишь один параметр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ивлев В.И.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 1122.
2. *Ивлев В.И.* // Там же. 1989. Т. 63. № 6. С. 1508.
3. *Ивлев В.И.* // Там же. 1990. Т. 64. № 2. С. 572.
4. *Ивлев В.И., Беглов В.И.* // Там же. 1991. Т. 65. № 12. С. 3375.
5. *Ивлев В.И.* // Там же. 1992. Т. 66. № 11. С. 2865.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 2. С. 568–808.
7. Благородные металлы / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. С. 100.
8. *Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф.* Тепловые свойства металлов и сплавов. Киев: Наук. думка, 1985. С. 154–159.
9. *Martin C.J., O'Connor D.A.* // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1977. V. 10. P. 3521.
10. *Gupta O.P.* // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. № 12. P. 4237.
11. *Chipman D.R.* // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 11. P. 2012.
12. *Synecek V., Chessin H., Simerska M.* // Acta Cryst. 1970. V. A26. № 8. P. 108.
13. *Simerska M.* // Ibid. 1961. V. 14. № 12. P. 1259.
14. *Гешко Е.И., Михальченко В.П.* // Укр. физ. журн. 1971. Т. 16. № 4. С. 637.
15. *Willis T.M.* // Acta Cryst. 1969. V. 25. № 2. P. 277.
16. *Shukla R.C., Plint C.A.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 15. P. 10337.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2279–2280

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.5:541.053

ЭКЗОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

© 2000 г. В. А. Клюев, Р. Ш. Вартапетян, А. М. Волощук, Е. С. Ревина, Ю. П. Топоров

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 13.03.2000 г.

Установлена зависимость параметров термостимулированной экзоэлектронной эмиссии активных углей от концентрации и природы поверхностных функциональных групп, играющих роль первичных адсорбционных центров при адсорбции молекул воды.

Измерение параметров экзоэлектронной эмиссии (ЭЭЭ) с поверхности твердого тела, предварительно приведенного в возбужденное состояние, является одним из информативных методов исследования свойств материалов [1]. Как чисто поверхностный процесс (глубина слоя материала, из которого эмиттируются экзоэлектроны, не превышает нескольких атомных слоев [2]) ЭЭЭ отражает состояние поверхностных слоев изучаемого твердого тела. Поэтому измерение параметров ЭЭЭ широко используется, в частности, для оценки дефектности структуры приповерхностного слоя материала [3]. В то же время известно [4], что дефекты структуры могут играть роль адсорбционно-активных участков поверхности, в частности, для адсорбции молекул воды. Можно предположить, что указанные центры адсорбции являются также и центрами экзоэмиссии. Это должно обусловливать взаимосвязь между параметрами ЭЭЭ поверхности твердого тела и ее адсорбционными свойствами по отношению к молекулам воды.

Цель настоящей работы – исследование зависимости параметров ЭЭЭ от природы и концентрации адсорбционно-активных центров, находящихся на поверхности активных углей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования ЭЭЭ использовали стандартную аппаратуру, предназначенную для измерения термостимулированной экзоэмиссии (ТСЭЭ). Измерения проводили с помощью вторичного электронного умножителя канального типа при остаточном давлении ~10^{-5} Па в режиме счета отдельных импульсов. Образцы активного угля (АУ) перед измерениями таблетировали (диаметр таблеток 6 мм, высота 1 мм) прессованием порошкообразного материала при нагрузках ≤40 МПа. Предварительную активацию образцов осуществляли плазмой газового коронного разряда на воздухе. Измерения проводили при линейном нагреве со скоростью 10 К/мин до температуры ниже начала стационарной термоэмиссии. При этом постоянно фиксировали ток эмиссии и строили кривую зависимости тока от температуры (так называемую глоу-кривую). Глоу-кривые ТСЭЭ для изученных АУ приведены на рис. 1 и 2.

Исследование проводили на порошкообразных АУ, полученных на основе каменного угля (АУ-1), торфа (АУ-2) и полимера (АУ-3). Кроме того, исследовали образцы АУ-1, подвергнутые термообработке при 1000 и 1800°С.

Концентрацию первичных адсорбционных центров (ПАЦ) при адсорбции молекул воды определяли из начальных участков изотерм адсорбции паров воды, а природу – методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) [4]. В методе ТДС перед прогревом образцы откачивали при 293 К и давлении 10^{-5} Па в течение 12 ч. На рис. 3 пред-

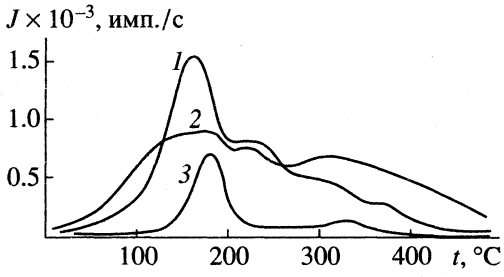


Рис. 1. Глоу-кривые для АУ-1 (*1*), АУ-2 (*2*) и АУ-3 (*3*).

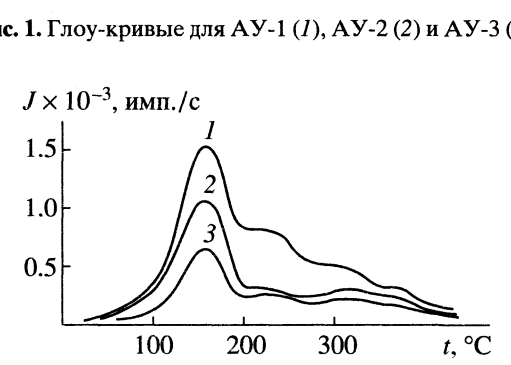


Рис. 2. Глоу-кривые для исходного АУ-1 (*1*) и подвергнутого термообработке при 1000 (*2*) и 1800 °С (*3*).

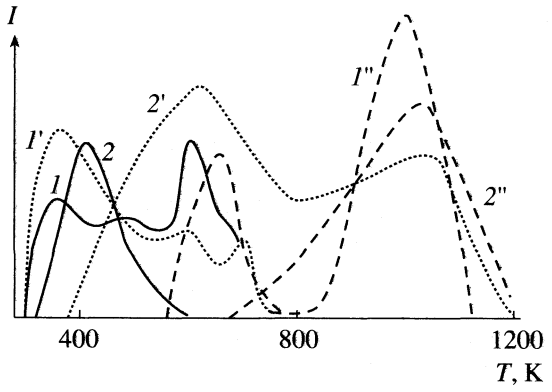


Рис. 3. Зависимости скорости выделения H_2O (*1*, *2*), CO_2 (*1'*, *2'*) и CO (*1"*, *2"*) от температуры для АУ-1 (*1*–*1"*) и АУ-3 (*2*–*2"*).

ставлены зависимости скорости выделения H_2O, CO_2 и CO от температуры при скорости нагрева 5 К/мин для некоторых изученных АУ. Концентрации ПАЦ на АУ-1, АУ-2 и АУ-3, а также АУ-1, термообработанном при 1000 и 1800°С, составляли соответственно 0.30, 0.60, 0.21, 0.10 и ~0.01 ммоль/г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 1, наибольшая интенсивность тока ТСЭЭ в пике глоу-кривой наблюдается для АУ-2, а наименьшая – для АУ-3. Сопоставление с данными о количествах ПАЦ при адсорбции паров воды, показывает, что наибольшая концентрация ПАЦ наблюдается для АУ-2, а наименьшая – для АУ-3. Это позволяет утверждать, что интенсивность ТСЭЭ зависит от концентрации ПАЦ. Данный вывод подтверждается результатами исследования ТСЭЭ на образцах АУ-1, подвергнутых термообработке (рис. 2). Известно [5], что термообработка АУ приводит к уменьшению концентрации ПАЦ: от 0.30 для исходного образца до 0.01 для прогретого при 1800 °С. Как видно из сопоставления этих данных с результатами, приведенными на рис. 2, с уменьшением концентрации ПАЦ уменьшается и интенсивность пиков ТСЭЭ. Итак, для различных АУ между интенсивностью пиков ТСЭЭ и концентрацией ПАЦ при адсорбции молекул воды наблюдается корреляция.

Интерес представляет сравнение спектров ТСЭЭ и термодесорбционных спектров воды, представленных соответственно на рис. 1 и 3. Из сопоставления рис. 1 и 3 видно, что характеры глоу-кривых и кривых ТДС воды качественно похожи. Несколько перекрывающихся пиков на кривых ТДС (рис. 3) отвечают различным функциональным группам или их фрагментам на поверхности АУ [4]. Отметим, что для АУ-3, полученного на полимерной основе, характерно наличие только одного пика воды на кривой ТДС при ~190°С, при этом и на кривой ТСЭЭ наблюдается только один пик – при 180°С. Можно предположить, что по аналогии с данными ТДС пики ТСЭЭ для других изученных АУ относятся к различным поверхностным соединениям.

Таким образом, показано, что интенсивность тока ТСЭЭ на активных углях зависит от концентрации поверхностных функциональных групп, играющих роль первичных адсорбционных центров при адсорбции молекул воды, а количество пиков на глоу-кривой определяется числом типов поверхностных функциональных групп. ТСЭЭ можно рекомендовать в качестве экспресс-метода изучения химического состояния поверхности, в частности, для оценки концентрации первичных адсорбционных центров при адсорбции паров воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кортов В.С., Слесарев А.И., Рогов В.В.* Эмиссионный контроль деталей после обработки. Киев: Наук. думка, 1986.
2. *Евдокимов В.Д., Семов Ю.И.* Экзоэлектронная эмиссия при трении. М.: Наука, 1973.
3. *Конюшкина Н.И., Крылова И.В., Алексеев В.А., Ашурлы З.И.* // Поверхность. 1993. № 9. С. 44.
4. *Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1055.
5. *Андреева Г.А., Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 7. С. 1474.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2281–2284

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЙ ИЗОПРОПАНОЛА НА ДВОЙНЫХ ФОСФАТАХ ЦИРКОНИЯ И 3*d*-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

© 2000 г. С. Н. Йенеалем*, С. Г. Гульянова*, Т. К. Чехлова*, М. М. Ермилова, А. И. Орлова***, В. И. Петьков***, А. Г. Тимакин***

** Российский университет дружбы народов, Москва*

*** Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва*

**** Нижегородский государственный университет*

Поступила в редакцию 11.04.2000 г.

На примере реакции превращения изопропанола исследованы каталитические свойства семейства кристаллических фосфатов $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (где M–Mn, Co, Ni, Cu, Zn), отрицательный заряд анионного каркаса которых компенсирован ионами 3*d*-переходных металлов. Установлено, что независимо от состава катализатора наряду с реакцией дегидратации идет реакция дегидрирования спирта. Показано, что химическая природа переходного металла значительно влияет на каталитическую активность ортофосфата и в меньшей степени на селективность процесса. Изучено влияние обработки кислородом и облучения монохроматическим светом на свойства катализаторов.

Фосфаты вида $M_nZr_2(PO_4)_3$, где n = 1, 0.5, 0.33, 0.25, образуют родственные по общему структурному мотиву, но различные по симметрии соединения, в которых P-тетраэдры и Zr-октаэдры формируют смешанные каркасы $\{[Zr_2(PO_4)_3]^-\}_{3\infty}$. Они реализуются при стехиометрии Zr : P = 2 : 3. Электронейтральность соединений обеспечивается заселением полостей каркасов катионами металлов со степенями окисления от +1 до +4.

В структуре таких фосфатов [1–5] каждый октаэдр ZrO_6 связан вершинами с шестью тетраэдрами PO_4. В свою очередь, каждый PO_4-тетраэдр связан с четырьмя октаэдрами ZrO_6 через ионы кислорода, образуя анионный каркас вида $\{[Zr_2(PO_4)_3]^-\}_{3\infty}$. В фосфате $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) с n = 1 отрицательный заряд каркаса компенсируют катионы натрия, создавая искаженные NaO_6-октаэдры с кислородными ионами, входящими в состав треугольных граней двух соседних октаэдров ZrO_6. Указанную позицию иона натрия принято обозначать M1. При повышении температуры возможно и другое положение (M2) иона натрия в пустотах каркаса. В этом случае он будет окружен восемью ионами кислорода. Вероятность нахождения Na в позиции M2 по сравнению с позицией M1 гораздо меньше.

Отрицательный заряд анионного каркаса $\{[Zr_2(PO_4)_3]^-\}_{3\infty}$ может быть компенсирован катионами металлов, в частности, 3*d*-переходных (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, (n = 0.5) со степенью окисления +2. Присутствие этих катионов в пустотах каркаса вызывает небольшие деформации анионной части структуры, понижая симметрии решетки соединений $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ [2]. Ионы-компенсаторы 3*d*-переходных металлов заселяют половину своих возможных позиций в просторных полостях каркаса и в силу своих небольших размеров характеризуются тетраэдрической координацией. Таким образом, в фосфате $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ион-компенсатор взаимодействует с ближайшими четырьмя ионами кислорода, образуя тетраэдр MO_4.

В работах [1–5] описаны методы получения указанных фосфатов и представлены данные об их структуре. Фосфаты NZP-подобного строения сочетают ряд важных физических свойств в одном материале [6]. Среди них представляют интерес каталитические свойства, которым в последние годы уделяется особое внимание [6–8].

Данное исследование посвящено изучению взаимосвязи каталитических свойств фосфатов $NaZr_2(PO_4)_3$ и $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (где M – Mn, Co, Ni, Cu, Zn) с их структурой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фосфаты $NaZr_2(PO_4)_3$ и $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ были получены золь–гель-методом с использованием реактивов NaCl, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, H_3PO_4 марки "х. ч.". В процессе синтеза стехиометрические количества водных растворов солей натрия или 3*d*-переходного металла и оксихлорида циркония сливали при постоянном перемешивании при комнатной температуре, затем медленно добавляли раствор фосфорной кислоты в соответствии со стехиометрией фосфата. Полученный гель высушивали при 353 K и подвергали термообработке

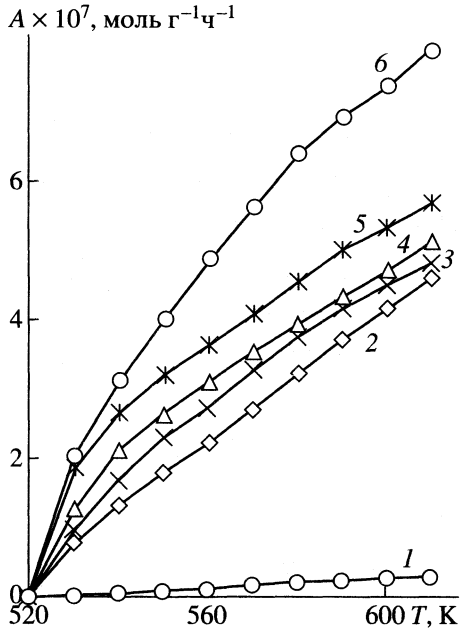


Рис. 1. Температурные зависимости каталитической активности образцов 1–6 (см. таблицу).

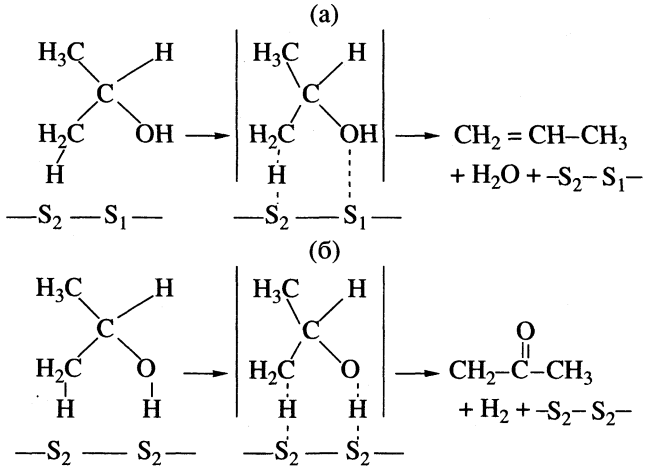


Рис. 2. Схемы превращения изопропанола (пояснения см. текст).

при 873 и 1073 K не менее суток на каждой стадии. Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием.

Синтезированные образцы представляли собой поликристаллические порошки, окраска которых была характерна для соответствующего иона переходного металла со степенью окисления +2. Идентифицирование полученных соединений проводили методом рентгенографии (дифрактометр ДРОН-3М).

О каталитической активности образцов судили по суммарному выходу продуктов превращения изопропанола. Реакцию проводили в проточной каталитической установке в токе гелия при атмосферном давлении в интервале 530–610 K с анализом реактантов хроматографическим методом. Для изучения влияния обработки кислородом на каталитическую активность изученные ортофосфаты подвергали воздействию кислорода воздуха при 673 K в течение 1 ч, после чего образцы обрабатывали в токе гелия. Исследование роли облучения на процесс превращения изопропанола проводили с помощью азотного ($\lambda = 337$ нм) и гелий-неонового ($\lambda = 632.8$ нм) лазеров. Плотность энергии облучения была одинаковой для обоих лазеров, что обеспечивалось подбором соответствующих экспозиций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенодифракционных исследований позволили сделать вывод, что полученные фосфаты характеризуются: $NaZr_2(PO_4)_3$ – гексагональной ячейкой (пр. гр. $R\bar{3}c$) [1]; а $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (M–Mn, Co, Ni, Cu, Zr) – моноклинной сингонией (пр. гр. $P2_1/n$). Последние являются структурными аналогами и имеют близкие параметры элементарных ячеек [2].

На образцах фосфата $NaZr_2(PO_4)_3$ изопропанол превращался только в пропилен с незначительным выходом (рис. 1, кривая *1*). По-видимому, двойной фосфат натрия и циркония неактивен вследствие сбалансированной электронной плотности октаэдров NaO_6. Большая часть ионов натрия, компенсирующих отрицательный заряд каркаса, располагается в положении M1. Повышение температуры опыта приводит к увеличению вероятности образования дефектов, связанных с перемещением ионов натрия из позиций M1 в позиции M2, что ведет к искажению электронной конфигурации соседних с этими позициями октаэдров NaO_6 и создает условия для двухточечной адсорбции молекулы спирта на двух соседних адсорбционных центрах S_1 и S_2. Этими центрами являются входящие в октаэдр NaO_6 соответственно положительный ион металла и отрицательный ион кислорода, которые стимулируют дегидратацию спирта по схеме (а) рис. 2.

В двойных ортофосфатах циркония вида $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (M–Co, Ni, Mn, Cu, Zn) наблюдается рост каталитической активности в указанном порядке ионов 3*d*-металлов (рис. 1, кривые *2–6*). Изменяется и селективность, так как наряду с пропиленом в продуктах реакции был зарегистрирован ацетон, образующийся при дегидрировании спирта. В таблице представлены значения селективности по пропилену (η) образцов 1–6 при 610 K.

Изменение каталитических свойств образцов $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, содержащих ионы двухвалентных *d*-элементов, по сравнению с $NaZr_2(PO_4)_3$ связано с ростом степени окисления иона-компенсатора, уменьшением числа этих ионов и с различием ко-

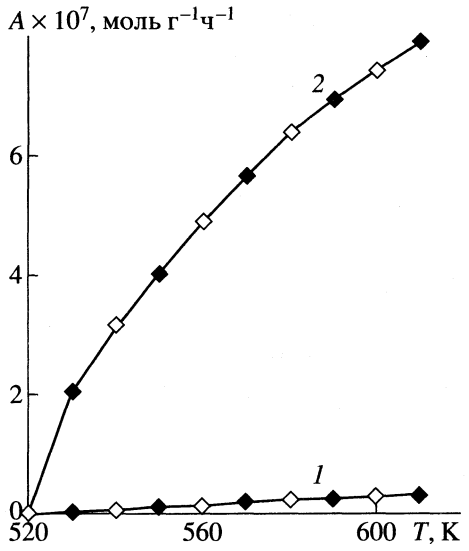


Рис. 3. Влияние предварительной обработки кислородом $Zn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (*1*) и $NaZr_2(PO_4)_3$ (*2*) на их каталитическую активность.

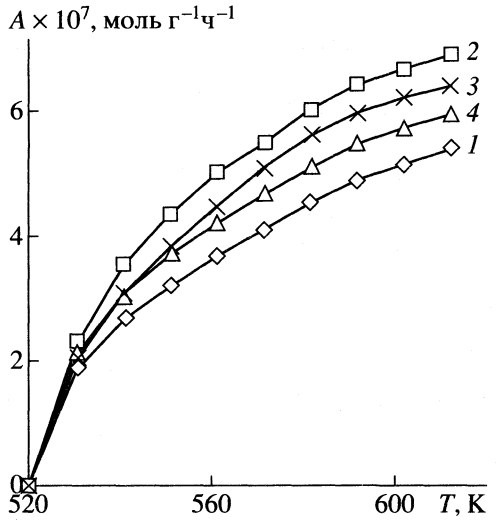


Рис. 4. Сравнение каталитической активности исходного образца $Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (*1*) и после обработки кислородом (*2*) и облучения монохроматическим светом с длинами волн 630 (*3*) и 337 нм (*4*).

ординации Na^+ и M^{2+} в разноименных позициях топологически идентичных каркасов. Вероятно, изменение числа ближайших соседей у иона-компенсатора способствует перераспределению электронной плотности в тетраэдрах MO_4 таким образом, что на некоторых из них становится возможной одновременная адсорбция двух молекул спирта. В этом случае одна из указанных молекул адсорбируется по схеме (а) рис. 2, что приводит к реакции дегидратации, а другая – по схеме (б), согласно которой, молекула спирта водородом гидроксильной группы и β-водородом взаимодействует с двумя атомами кислорода, принадлежащими соседним октаэдру ZrO_6 и тетраэдру MO_4. Это приводит к реакции дегидрирования. Из таблицы и кривых *2–5* рис. 1 ясно, что для ортофосфатов 2–5 селективность и каталитическая активность мало меняются с изменением порядкового номера *d*-элемента. Это обусловлено тем, что размеры пустот каркаса близки. Заполненная *d*-электронная оболочка цинка обусловливает увеличение поляризующего действия иона-компенсатора и способность его притягивать к себе электроны, что превращает большее число тетраэдров MO_4 в активные центры превращения изопропанола. Кривая *6* рис. 1 показывает, что каталитическая активность $Zn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ при 610 K в 1.5 раза выше, чем у остальных изученных двойных фосфатов, а из таблицы следует, что и селективность у него несколько иная.

После обработки кислородом при 673 K образцов $NaZr_2(PO_4)_3$ (1) и $Zn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (6) значения их каталитической активности (темные ромбы на кривых *1* и *2* рис. 3) не изменялись по сравнению с исходными данными (светлые обозначения на тех же кривых рис. 3), так как цинк и натрий не могут проявлять более высокую степень окисления. Облучение этих же катализаторов монохроматическим светом с длинами волн 337 и 630 нм также не влияло на каталитические свойства указанных образцов. Напротив, взаимодействие с кислородом образцов 4 и 5, в состав которых входили соответственно медь и марганец, повысило их каталитическую активность. На рис. 4 приведены температурные зависимости каталитической активности медьсодержащих образцов до (кривая *1*) и после (кривая *2*) их обработки кислородом. Результаты, полученные после облучения этих катализаторов монохроматическим светом с длинами волн 337 и 630 нм, представлены кривыми *3* и *4* (рис. 4). Указанные воздействия на катализаторы мало влияли на соотношение выходов продуктов реакций дегидратации и дегидрогенизации спирта – значения селективности по пропилену для образцов 1–4 (рис. 4), содержащих Mn и Cu, при 610 K составляют:

Образец	*1*	*2*	*3*	*4*
Mn	0.77	0.77	0.78	0.76
Cu	0.85	0.81	0.82	0.81

Как обработка кислородом, так и облучение ортофосфатов, содержащих двухвалентные мар-

Значения селективности по пропилену (η) образцов 1–6 при 610 K

№	M	η	№	M	η
1	Na	1.00	4	Ni	0.75
2	Mn	0.77	5	Cu	0.77
3	Co	0.75	6	Zn	0.83

ганец и медь, может увеличивать зарядовое число части ионов-компенсаторов, находящихся на поверхности, что вызывает искажение в тетраэдре MO_4 и, как следствие, деформации структуры анионного каркаса. Кроме того, возможно возбуждение самих двухвалентных ионов-компенсаторов за счет перескока электронов с уровня 3*d* и 4*s*, что также приводит к указанным выше последствиям, а, следовательно, и к изменению каталитических свойств ортофосфатов с ионами металлов, имеющими незаполненные 3*d*-оболочки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-032571а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петьков В.И., Орлова А.И., Егорькова О.В.* // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 6. С. 1104.
2. *Петьков В.И., Орлова А.И., Дорохова Г.И., Федотова Я.В.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 36.
3. *Hagman L.O., Kierkegaard P.* // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. № 6. P. 1822.
4. *Hong H.Y.-P.* // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 2. P. 173.
5. *Jouanneaux A., Verbaere A., Piffard Y. et al.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1991. V. 28. P. 683.
6. *Alamo J.* // Solid State Ionics. 1993. V. 63–65. P. 547.
7. *Ahmamouch R., Arsalane S., Kacimi M., Ziard M.* // Mater. Res. Bull. 1997. V. 32. № 6. P. 755.
8. *Орлова А.И., Петьков В.И., Гульянова С.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 1965.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2285–2288

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТРИТОНА Х-100

© 2000 г. В. Н. Карцев, С. Н. Штыков, В. В. Цепулин, М. И. Малова, Л. С. Штыкова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Поступила в редакцию 13.04.99 г.

При 283, 298 и 323 K измерены плотность, изотермическая сжимаемость и термический коэффициент объемного расширения неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) Тритона Х-100 и его водных растворов при концентрации ниже и выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Обнаружен эффект отсутствия изменений объемных свойств воды при концентрациях ПАВ, не превышающих ККМ.

Неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ) находят широкое применение в моющих, смазочных, косметических, гигиенических, фармацевтических средствах, мицеллярном катализе, эмульсионной полимеризации, биотехнологии, при крашении тканей, повышении нефтеотдачи пластов [1–4]. При этом они неизбежно попадают в природные воды, изменяя процессы самоочищения водоемов, химическую и биологическую активность растворенных в воде веществ. Взаимодействие в системе вода–НПАВ изучается различными методами: термодинамическими [5], спектральными [6, 7], ядерно-физическими [8], акустическими [9] и рядом других [10]. Считается, что многие свойства водных растворов ПАВ, такие как мицеллообразование, адсорбция, взаимодействие с растворенными органическими веществами являются следствием гидрофобного эффекта [2, 4, 11]. Тем не менее основной вопрос, связанный с влиянием НПАВ на структуру воды, до сих пор остается открытым. Ряд авторов высказывается в пользу структурирующего действия НПАВ на воду [12, 13], другие трактуют изменение термодинамических характеристик при мицеллообразовании как результат разрушения льдоподобной структуры воды [14].

Ранее на примере алифатических спиртов и других соединений, показано, что одним из критериев влияния растворенных веществ на структуру воды может быть характер концентрационного изменения объемных свойств их водных растворов [15]. Цель настоящей работы состояла в прецизионном измерении плотности, изотермической сжимаемости и температурного коэффициента объемного расширения водных растворов неионогенного ПАВ Тритона Х-100 (ТХ-100) в широком интервале концентраций и температур. Особенность эксперимента состояла в том, что все три величины измерялись одновременно для одного и того же состояния жидкости и на одной оригинальной дилатометрической установке[1], описанной в [16]. Для сравнения определены объемные свойства и самого ТХ-100.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческий препарат ТХ-100 фирмы "Serva" реактивной чистоты, представлявший собой бесцветную, вязкую жидкость. Содержание основного вещества в препарате, полученное методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), составило более 99%, что соответствует данным [20] (>99.5%). Исходный водный раствор ТХ-100 концентрации 0.2 моль/л готовили по точной навеске, рабочие концентрации в интервале 10^{-7}–10^{-2} моль/л получали разбавлением исходного. Концентрации рабочих растворов после измерений объемных свойств контролировали методом потенциометрического титрования на иономере И-130 с НПАВ-селективным индикаторным электродом[2], описанным в работе [21].

[1] В 1965 г. в нашей лаборатории была разработана установка и развита методика измерения плотности жидкостей в широком интервале температур с предельной абсолютной ошибкой $\pm 2 \times 10^{-2}$ кг/м^3 [17]. Основным измерительным элементом установки являлся пикнометр. Затем был предложен пикнометрический метод прецизионного измерения изотермической сжимаемости жидкостей в интервале 0–100°C [18] с относительной ошибкой единичного измерения, не превышающей 1%. Дальнейшая работа по совершенствованию конструкций указанных установок и методик измерения плотности и сжимаемости жидкостей показала, что пикнометрический метод имеет то преимущество, что позволяет одновременно (при однократном заполнении пикнометра-дилатометра исследуемой жидкостью) проводить измерения трех ее объемных свойств: изотермической сжимаемости, термического коэффициента объемного расширения и плотности [19]. Конструкция установки и методика проведения измерений наиболее полно освещены в [16].

[2] Титрование выполнялось Л.В. Апухтиной.

Таблица 1. Измеренные и приведенные к "круглым" температурам значения плотности (ρ, кг/м^3) воды, Тритона X-100 и его водных растворов

c, мол. доли	c, моль/л	t, °C	ρ	t, °C	ρ
H_2O	H_2O	25	997.04	50	988.04
1.8×10^{-9}	1.0×10^{-7}	25.061	997.015	–	–
		26.037	996.774		
		25	997.03		
1.8×10^{-8}	1.0×10^{-6}	25.061	997.035	–	–
		26.037	996.794		
		25	997.05		
1.8×10^{-7}	1.0×10^{-5}	24.965	997.039	49.543	987.809
		25.968	996.786	49.984	988.027
		25	997.03	50	988.02
1.8×10^{-6}	1.0×10^{-4}	24.796	997.081	50.475	987.809
		26.027	996.773	50.995	987.578
		25	997.05	50	988.05
9.0×10^{-6}	5.0×10^{-4}	24.796	997.131	50.475	987.839
		26.027	996.822	50.995	987.608
		25	997.08	50	988.05
1.4×10^{-5}	7.6×10^{-4}	24.196	997.277	49.418	988.349
		25.196	997.032	49.875	988.146
		25	997.08	50	988.09
8.0×10^{-5}	4.4×10^{-3}	24.196	997.550	49.418	988.539
		25.196	997.301	49.875	988.354
		25	997.35	50	988.28
1.9×10^{-4}	1.0×10^{-2}	24.279	997.858	49.410	988.849
		25.207	997.629	49.934	988.613
		25	997.68	50	988.58
4.1×10^{-3}	2.0×10^{-1}	24.953	1002.81	49.334	993.204
		25.688	1002.60	49.858	992.950
		25	1002.8	50	992.88
ТХ-100	ТХ-100	24.953	1061.17	49.334	1042.26
		25.688	1060.59	49.858	1041.86
		25	1061.1	50	1041.8

Измерение плотности проводили при 283, 298 и 323 K с относительной погрешностью 5×10^{-3}%. Изотермическую сжимаемость $\beta_T = -(\partial V/\partial p)_T/V$ и температурный коэффициент объемного расширения $\alpha = (\partial V/\partial T)_p/V$ измеряли при тех же температурах с погрешностью 1 и 2% соответственно. Перепад давления δp и температуры δT составляли ~4×10^5 Па и ~0.4 K.

Хроматограммы ТХ-100 получали на жидкостном хроматографе HP-1090A фирмы "Хьюлетт-Паккард" с УФ-детектором на диодной матрице. Неподвижной фазой являлся DDS Hypersil, подвижной – водно-метанольная смесь (1:9); объем вводимой пробы составлял 4 мкл, скорость элюирования 1 мл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что объемные свойства водных растворов, как правило, сильно зависят от природы растворенного вещества и состава раствора [22]. Наиболее значительные изменения часто наблюдаются в области малых концентраций присутствующих добавок, что связано с уникальностью строения жидкой воды [23]. Важно также то, что для гидрофильных и гидрофобных соединений характер концентрационных зависимостей объемных свойств резко отличается. Это позволяет выявлять гидрофильный или гидрофобный тип гидратации растворенного вещества [12].

Результаты полученных нами концентрационных изменений плотности, изотермической сжимаемости и температурного коэффициента объемного расширения водных растворов ТХ-100 при концентрациях как ниже, так и выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) НПАВ представлены в табл. 1–3. Для сравнения приведены значения указанных параметров для чистой воды и жидкого препарата ТХ-100. Анализ экспериментальных данных поражает практическим отсутствием концентрационных изменений всех трех параметров вплоть до концентраций, близких к ККМ ТХ-100.

Таким образом, объемные свойства данного представителя неионогенных ПАВ в пределах погрешности эксперимента не являются функцией его концентрации и равны таковым для самой воды. Данный факт имеет аномальный характер и не позволяет однозначно интерпретировать тип гидратации молекул ТХ-100 в водном растворе, хотя уже сама его способность к образованию мицелл в воде должна быть прямым следствием именно гидрофобного характера гидратации. Присуща ли такая аномальность объемных свойств только молекулам ТХ-100 или типична и для других представителей НПАВ, а также для анионных и катионных ПАВ, можно будет выяснить при проведении дальнейших исследований.

Таблица 2. Измеренные и приведенные к "круглым" температурам значения температурного коэффициента объемного расширения ($\alpha \times 10^5$, K^{-1}) воды, Тритона X-100 и его водных растворов

c, мол. доли	*c*, моль/л	*t*, °C	$\alpha \times 10^5$	*t*, °C	$\alpha \times 10^5$	*t*, °C	$\alpha \times 10^5$
H_2O	H_2O	10	87.9	25	257	50	458
1.8×10^{-9}	1.0×10^{-7}	9.988	86.84	25.061	253.6	–	–
		10	87.0	25	253		
1.8×10^{-8}	1.0×10^{-6}	9.988	86.84	25.061	258.6	49.711	459.0
		10	87.0	25	258	50	461
1.8×10^{-7}	1.0×10^{-5}	9.188	76.06	24.965	256.7	49.574	458.1
		10	87.0	25	260	50	461
1.8×10^{-6}	1.0×10^{-4}	9.978	87.70	24.801	255.1	50.477	453.3
		10	88.0	25	257	50	450
9.0×10^{-6}	5.0×10^{-4}	9.978	87.70	24.801	255.1	50.477	453.3
		10	88.0	25	257	50	450
1.4×10^{-5}	7.6×10^{-4}	9.239	77.75	24.196	250.2	49.418	458.0
		10	88.0	25	258	50	462
8.0×10^{-5}	4.4×10^{-3}	9.239	82.38	24.196	256.3	49.418	456.3
		10	91.0	25	261	50	461
1.9×10^{-4}	1.0×10^{-2}	9.058	83.45	24.279	255.4	49.51	456.1
		10	94.0	25	262	50	460
4.1×10^{-3}	2.0×10^{-1}	9.256	134.0	24.965	302.7	49.334	483.1
		10	142	25	303	50	488
TX-100	TX-100	–	–	24.965	745.6	49.334	738.8
			–	25	746	50	739

Таблица 3. Измеренные и приведенные к "круглым" температурам значения изотермической сжимаемости ($\beta \times 10^{11}$, $Па^{-1}$) воды, Тритона X-100 и его водных растворов

c, мол. доли	*c*, моль/л	*t*, °C	$\beta \times 10^{11}$	*t*, °C	$\beta \times 10^{11}$	*t*, °C	$\beta \times 10^{11}$
H_2O	H_2O	10	47.8	25	45.3	50	44.2
1.8×10^{-9}	1.0×10^{-7}	12.175	47.27	26.037	45.58	–	–
		10	47.8	25	45.7		
1.8×10^{-8}	1.0×10^{-6}	12.175	46.97	26.037	45.38	50.094	44.20
		10	47.5	25	45.5	50	44.2
1.8×10^{-7}	1.0×10^{-5}	11.628	47.00	25.97	45.29	49.984	44.20
		10	47.4	25	45.4	50	44.2
1.8×10^{-6}	1.0×10^{-4}	11.78	46.97	26.031	45.28	50.995	44.11
		10	47.4	25	45.4	50	44.1
9.0×10^{-6}	5.0×10^{-4}	11.78	46.87	26.031	45.28	50.995	43.81
		10	47.3	25	45.4	50	43.8
1.4×10^{-5}	7.6×10^{-4}	11.551	47.02	25.196	45.08	49.875	44.30
		10	47.4	25	45.1	50	44.3
8.0×10^{-5}	4.4×10^{-3}	11.551	47.24	25.196	44.98	49.875	44.19
		10	47.5	25	45.0	50	44.2
1.9×10^{-4}	1.0×10^{-2}	11.052	47.23	25.207	44.98	49.938	44.49
		10	47.4	25	45.0	50	44.5
4.1×10^{-3}	2.0×10^{-1}	10.208	46.18	25.689	44.37	49.853	44.29
		10	46.2	25	44.4	50	44.3
TX-100	TX-100	–	–	25.689	49.22	49.853	53.57
				25	49.1	50	53.6

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33393а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. М.: Химия, 1981. 304 с.
2. *Плетнев М.Ю.* Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия, 1990. 272 с.
3. *Серебрякова З.Г.* Поверхностно-активные вещества в производстве искусственных волокон. М.: Химия, 1986. 186 с.
4. Успехи коллоидной химии. Л.: Химия, 1991. 400 с.
5. *Weckstrom K., Hann K., Rosenholm J.B.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 5. P. 733.
6. *Nilsson G., Lindman B.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 23. P. 4756.
7. *Alami E., Kamenka N., Raharimihamina A., Zana R.* // J. Colloid and Interface Sci. 1993. V. 152. № 2. P. 342.
8. *Булавин Л.А., Гарамус М.В., Кармазина Т.В., Штанько С.П.* // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 6. С. 902.
9. *Гуща Т.О., Поп Г.С., Сперкач В.С.* // Там же. 1993. Т. 55. № 5. С. 50.
10. *Фрайнерман В.Б., Макиевский А.В., Йоос П.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 456.
11. *Tanford C.* The Hydrophobic Effect. Formation of Micelles and Biological Membranes. N.Y.: Willey, 1980. 293 p.
12. *Кузнецова А.М., Волков В.А., Александрова Е.М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1974. Т. 17. № 7. С. 1098.
13. *Kronberg B., Silveston R.* // Progr. Colloid and Polym Sci. 1990. V. 83. P. 75.
14. *Bedo Zs., Beresz E., Lakatos I.* // Magy kem. Folyoirat. 1984. V. 90. № 5. P. 198.
15. *Карцев В.Н., Забелин В.А., Самойлов О.Я.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 7. С. 1774.
16. *Карцев В.Н., Цепулин В.В., Забелин В.А.* // Вопросы прикладной физики: Межвузовский научн. сб. Саратов, 1997. Вып. 3. С. 23.
17. *Шрайбер Л.С., Куколенко О.В.* // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 2. С. 521.
18. *Карцев В.Н., Иванов П.К., Теплов В.Г.* // Там же. 1975. Т. 49. № 10. С. 2708.
19. *Карцев В.Н., Цепулин В.В.* Устройство для определения объемных свойств жидкости: А.с. 1332209 СССР // Б.И. 1987. № 31. С. 166.
20. *Фурманчук А.Ф., Линчевский Ф.В., Наумова Т.В., Байрамов В.М.* / Свойства и перспективные направления использования поверхностно-активных веществ в народном хозяйстве: Сб. научн. трудов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. С. 8.
21. *Кулапина Е.Г., Апухтина Л.В.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 12. С. 1275.
22. *Franks F.* // Water A Comprehensive Treatise / Ed. by F. Franks. N.Y.: Plenum Press, 1975. V. 4. P. 8.
23. *Самойлов О.Я.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 1857.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2289–2292

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.11:532.74.004.12:54–143

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ СДВИГА НА СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНОЙ НЬЮТОНОВСКОЙ ЖИДКОСТИ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2000 г. А. А. Сиротенко, А. А. Абрамзон

Технологический институт, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 30.06.99 г.

Определена зависимость кинематической вязкости 2-метилнафталина и *н*-гексадекана от среднего давления сдвига для расплавов вблизи температуры кристаллизации. Показано, что при увеличении среднего давления сдвига расхождение между экспериментальными значениями вязкости и рассчитанными по уравнению регрессии, полученному на основании данных при высоких температурах для 2-метилнафталина, увеличивается, а для *н*-гексадекана – уменьшается. Это объяснено образованием кластеров в объеме расплава вблизи температуры кристаллизации.

В работе [1] на температурной зависимости кинематической вязкости 2-метилнафталина при температуре на 6.4 K выше температуры плавления и в переохлажденном состоянии наблюдалось отклонение экспериментальных значений вязкости от рассчитанных по уравнению регрессии, полученному на основании экспериментальных данных при высоких температурах. При температуре кристаллизации это отклонение δ_ν достигало 1.7%.

Аналогичные предкристаллизационные изменения в свойствах расплавов обнаруживаются [2] для веществ различной природы (металлы, солевые расплавы, расплавы полупроводников [3], молекулярные жидкости и др.) и объясняются существованием в расплаве таких межмолекулярных взаимодействий, которые приводят к образованию в объеме расплава локальных микронеоднородностей – кластеров. Вследствие сравнительно интенсивного теплового движения частиц, кластеры не имеют четких границ: определенная ориентация молекул в сердцевине кластера непрерывно сменяется другим их расположением в соседнем микрообъеме. С понижением температуры суммарное количество кластеров в объеме расплава увеличивается и достигает максимума при температуре кристаллизации [4].

Объемную долю φ кластеров, находящихся в жидкости, определяют по уравнению Эйнштейна, для коллоидных частиц, взвешенных в текучей среде [2]:

$$\nu_э/\nu_р = 1 + 2.5\varphi, \qquad (1)$$

где $\nu_э$ – экспериментальные значения кинематической вязкости при данной температуре; $\nu_р$ – значения кинематической вязкости "идеализированной" однородной жидкости, т.е. рассчитанные путем экстраполяции линейного участка кривой $\ln\nu_р \sim f(1/T)$ [3]. Величина $\nu_р$ определяется по уравнению, наиболее точно описывающему зависимость вязкости от температуры [4]:

$$\nu_р = A\exp(E_a/RT), \qquad (2)$$

где E_a – энергия активации вязкого течения жидкости, A – предэкспоненциальный множитель.

Значения E_a и A можно определить по экспериментальным данным, полученным в широком диапазоне температур и на 10–15 K, превышающих температуру плавления жидкости. Методология анализа предкристаллизационных явлений в молекулярных расплавах по вискозиметрическим данным аналогична описанной в [3] для расплавов полупроводников.

Для лучшего восприятия результатов уравнение (1) может быть записано в виде

$$\delta_\nu = (\nu_э - \nu_р)/\nu_р = 2.5\varphi, \qquad (3)$$

где δ_ν – величина отклонения экспериментальных значений вязкости $\nu_э$ от рассчитанных $\nu_р$.

Цель данной работы заключалась в определении связи условий движения расплава (с различной формой молекул) с величиной отклонения δ_ν. В качестве объекта исследования были выбраны два вещества: 2-метилнафталин (с жесткой плоской структурой молекулы) и *н*-гексадекан (с гибкой структурой молекулы).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Метилнафталин ($C_{11}H_{10}$) марки "х. ч." очищали двухкратной вакуумной сублимацией; суммарная доля примесей 0.02 мас. %, температура плавления 307.63 ± 0.01 K. Гексадекан (*н*-$C_{16}H_{32}$) марки "х. ч." осушали над металлическим натрием, а затем перегоняли под вакуумом; суммарная доля

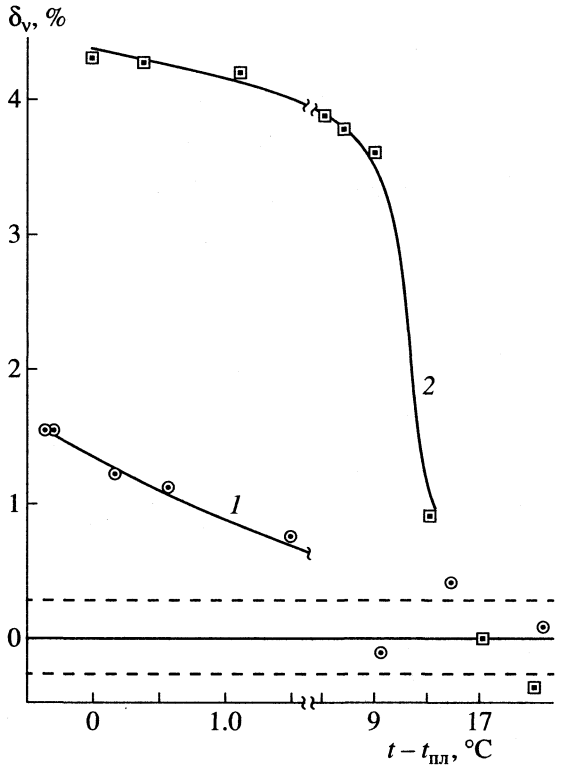


Рис. 1. Температурные зависимости величины δ_ν для 2-метилнафталина (*1*) и *н*-гексадекана (*2*); пунктир – границы результата измерения при температурах выше 1.05 $T_{пл}$.

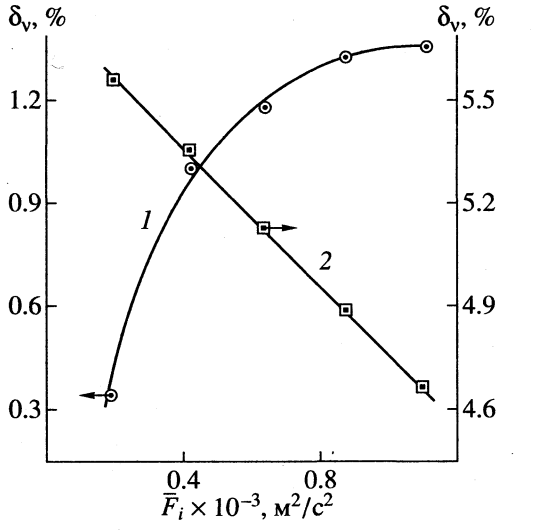


Рис. 2. Зависимости величины δ_ν для 2-метилнафталина (*1*) и *н*-гексадекана (*2*) от среднего давления сдвига $\bar{F}_i$ при температуре плавления исследованных расплавов.

примесей 0.05 мас. %, температура плавления 292.10 ± 0.01 K. Опыты по определению кинематической вязкости проводили в термостате, позволявшем поддерживать температуру с погрешностью ±0.02 K. Капиллярный вискозиметр с висячим уровнем типа Уббелоде был выполнен с пятью измерительными объемами [5], разделенными между собой перемычками, которые позволяли сравнять погрешности, связанные с неполным опорожнением измерительных объемов. Вместимость измерительных объемов определяли до полной сборки вискозиметра взвешиванием измерительной трубки, наполненной бидистиллированной водой, на аналитических весах. Радиус R_k и длина L капиллярной трубки 0.27 и 200 мм соответственно.

Средние значения высоты гидростатического напора H_i для каждого *i*-го измерительного объема определяли в готовом вискозиметре калибровкой бидистиллированной водой и последующим расчетом по формуле Пуазейля для кинематической вязкости с поправкой на кинетическую энергию и длину капилляра [6]. Среднее давление сдвига $\bar{F}_i$ при ламинарном течении жидкости определяли для каждого измерительного объема по уравнению

$$\bar{F}_i = gH_iR_k/2(L+e), \qquad (4)$$

где $e = 1.146R_k$ [5]. Оценка границы погрешности результата измерения кинематической вязкости составила 0.25%. При загрузке 2-метилнафталина и *н*-гексадекана в вискозиметр расплавы фильтровали через стеклянный фильтр Шотта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице приведены результаты измерений кинематической вязкости 2-метилнафталина и *н*-гексадекана в широком диапазоне температур и вблизи температуры кристаллизации при различных средних давлениях сдвига. При высокой температуре ($T > 1.05T_{пл}$) кинематическая вязкость исследованных веществ не зависит от средней высоты гидростатического напора вискозиметра.

Экспериментальные значения кинематической вязкости могут быть описаны (в пределах погрешности эксперимента) уравнением, аналогичным (2). Поэтому после логарифмирования уравнения регрессии для исследованных веществ имеют вид

для 2-метилнафталина

$$\ln\nu_p = 1552.16/T - 4.45526, \qquad (5)$$

для *н*-гексадекана

$$\ln\nu_p = 1725.47/T - 4.44834. \qquad (6)$$

При $T < 1.05T_{пл}$ проявляется зависимость между средней высотой гидростатического напора в вискозиметре и кинематической вязкостью жидких 2-метилнафталина и *н*-гексадекана. Как видно из рис. 1, с уменьшением температуры величины отклонений δ_ν между экспериментальными значе-

Значения кинематической вязкости ($мм^2/с$) 2-метилнафталина и *н*-гексадекана при различных температурах и напряжениях сдвига в измерительных объемах 1–5

t, °C	$t-t_{пл}$, °C	Расчет	1	2	3	4	2
			Эксперимент				
		2-метилнафталин					
34.12	–0.36	1.815	1.843	1.840	1.839	1.835	1.823
34.16	–0.32	1.814	1.842	1.833	1.836	1.833	1.820
34.63	0.15	1.800	1.822	1.824	1.821	1.817	1.806
35.03	0.55	1.788	1.808	1.809	1.807	1.806	1.792
35.94	1.46	1.762	1.775	1.771	1.772	1.770	1.760
44.00	9.52	1.551	1.549	1.551	1.551	1.556	1.549
49.39	14.91	1.429	1.435	1.428	1.428	1.427	1.427
55.57	21.09	1.305	1.306	1.305	1.304	1.305	1.305
66.48	32.00	1.122	1.123	1.123	1.122	1.123	1.123
		н-гексадекан					
17.70	–1.25	4.41	4.65	4.67	4.68	4.69	4.69
18.95	0.00	4.30	4.50	4.51	4.52	4.53	4.54
19.33	0.38	4.27	4.46	4.47	4.48	4.50	4.50
20.05	1.10	4.21	4.39	4.39	4.40	4.42	4.42
24.11	5.16	3.88	3.99	4.01	4.00	4.02	4.02
24.24	5.29	3.87	3.98	3.98	3.98	4.00	4.00
25.63	6.68	3.77	3.85	3.87	3.86	3.89	3.88
27.96	9.01	3.60	3.66	3.67	3.68	3.69	3.69
32.25	13.30	3.325	3.355	3.358	3.357	3.365	3.343
36.24	17.29	3.091	3.093	3.091	3.094	3.097	3.084
40.01	21.06	2.891	2.880	2.887	2.877	2.889	2.854
45.40	26.45	2.633	2.621	2.607	2.621	2.627	2.637
48.61	29.66	2.495	2.480	2.481	2.480	2.488	2.492
54.68	35.73	2.259	2.258	2.254	2.257	2.258	2.270
70.21	51.26	1.781	1.791	1.798	1.792	–	1.797

Примечание. Для объемов 1, 2, 3, 4 и 5 средняя высота гидростатического напора H_i равна 161.04, 125.832, 92.036, 58.938 и 27.969 мм; среднее значение давления сдвига $\bar{F}_i \times 10^{-3}$ (формула (4)) равно 1.1041, 0.8627, 0.6309, 0.404 и 0.1916 $м^2/с^2$ соответственно. Для 2-метилнафталина расчет по формуле (5), для *н*-гексадекана – по (6).

ниями кинематической вязкости $\nu_э$, и рассчитанными по уравнениям регрессии (5) для 2-метилнафталина и (6) для *н*-гексадекана увеличиваются для обеих жидкостей. На рис. 2 изображены зависимости между величиной отклонения δ_ν и средним давлением сдвига $\bar{F}_i$ при температуре плавления 2-метилнафталина и *н*-гексадекана.

Для 2-метилнафталина характерны жесткие плоские структуры молекул [2]. Вблизи температуры плавления в расплавах с несферическими молекулами свободное вращение невозможно вследствие пространственных затруднений, поэтому в соответствии с картиной движения жидкости, описанной в работах Эйнштейна [7], характер изменения δ_ν от $\bar{F}_i$ должен быть именно таким, как и наблюдается на опыте. С уменьшением скорости движения дисперсионной среды уменьшается энергия, рассеиваемая кластерами, что и приводит к уменьшению величины δ_ν с падением среднего давления сдвига $\bar{F}_i$.

Для 2-метилнафталина наименьшее значение δ_ν при температуре плавления наблюдается в условиях эксперимента при средней высоте гидростатического напора в вискозиметре 27.97 мм. Для *н*-гексадекана наблюдается рост значений δ_ν с уменьшением среднего давления сдвига F_i. В случае относительно длинных молекулярных цепочек расплав вблизи температуры плавления

состоит из вытянутых молекул, способных вращаться вокруг оси цепочки [2]. Преобладание вытянутых форм уменьшается с увеличением температуры расплава. Поэтому одним из вероятных объяснений выявленной зависимости δ_v от F_i для *н*-гексадекана может быть следующее. С уменьшением среднего значения давления сдвига, а следовательно, и скорости движения дисперсионной среды, в объеме расплава увеличивается количество вытянутых форм молекул, что приводит к увеличению энергии, рассеиваемой на них и на кластерах в объеме расплава, т.е. к увеличению экспериментальных значений вязкости. Таким образом, при оценке объемной доли кластеров φ по вискозиметрическим данным в расплавах вблизи температуры кристаллизации следует учитывать влияние на результат расчета скорости движения дисперсионной среды. При температуре плавления объемная доля кластеров φ может быть оценена по формуле (1) для 2-метилнафталина до 0.56%, для *н*-гексадекана – от 1.84 до 2.2%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сиротенко А.А.* // Журн. прикл. химии. 1998. № 6. С. 1047.
2. *Уббелоде А.Р.* Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 376 с.
3. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М.: Наука, 1982. 320 с.
4. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 460 с.
5. *Степанов Л.П., Стульгинская И.А.* // Тр. ВИНИМ. Вып. 62 (122). М.; Л.: Стандартгиз, 1962.
6. *Сиротенко А.А.* А. с. 1481640 СССР // Б. И. 1989. № 19.
7. *Эйнштейн А.* Собрание научных трудов в 4 т. М.: Наука, 1966. Т. 3. 632 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2293–2295

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.1:542.65

СИНЕРГЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГОМОГЕННОГО ЗАРОЖДЕНИЯ N-СОЛИТОНОВ (ДЕФЕКТОВ) РЕШЕТКИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ФОНОННОЙ СИСТЕМОЙ

© 2000 г. А. К. Емалетдинов, Л. Н. Алексеева

Уфимский технологический институт

Поступила в редакцию 01.06.99 г.

Проанализирована синергетическая модель процесса зарождения N-солитонов (дефектов, зародышей) решетки. Вычислены энергетические условия, время зарождения и размер дефекта как диссипативной структуры неравновесной фононной системы нагруженного кристалла.

В физико-химической кристаллографии N-солитонные решения уравнений динамики решетки описывают разнообразные стационарные структуры и дефекты (концентрационные волны, зародыши новой фазы, дефекты решетки, доменные стенки и др.; см., например, [1–3]), возникающие в различных процессах и характеризующиеся коллективными модами движения атомов. Динамика гомогенного зарождения зародышей, дефектов [4–6] (статичных N-солитонов), имеющих важные физико-химические приложения в теории кристаллизации, материаловедении, механохимии, трибохимии и т.п., исследована методами абсолютных скоростей реакций и динамики решетки, при этом получены термодинамические условия зарождения. Но такие методы не учитывают возникновения коллективных мод и не позволяют получить самосогласованные критические значения параметров гомогенного зарождения (критической температуры, напряжений, времени зарождения). В последние годы в синергетике [7–11] разработаны методы исследования коллективных мод движения (диссипативных структур) в различных неравновесных системах (химических, физических, биологических и др.). В рамках синергетического подхода [7–11] образование дефектов как коллективных мод движения кристаллической решетки есть один из каналов самоорганизации и образования диссипативной структуры неравновесной фононной системы нагруженного кристалла (тот или иной канал – дефекты, зародыши – будет определяться выигрышем энергии Гиббса системы). Цель настоящей работы – анализ синергетической модели динамики гомогенного зарождения N-солитонов (дефектов, зародышей) кристаллической решетки, энергетических условий, а также определения критического размера и времени зарождения.

Рассмотрим простую решетку, чтобы иметь дело с меньшим числом индексов. В гармоническом приближении в равновесной фононной системе, описываемой функцией распределения [12]:

$$N_0 = 1/[\exp(\hbar\omega_\alpha\beta) - 1]$$

(где ω_α – частота фонона в состоянии α с волновым вектором $\mathbf{k}$ и поляризацией j: $\alpha = (\mathbf{k}, j)$, $\hbar = h/2\pi$, h – постоянная Планка, $\beta = 1/k_Б T$, $k_Б$ – постоянная Больцмана) существуют тепловые флуктуации, приводящие к стационарной концентрации неравновесных точечных дефектов (вакансий, междоузлий и т.д.). При приложении внешних воздействий (напряжений, температуры и др.) фононная система переходит в неравновесное состояние, описываемое функцией распределения фононов N_α, в первом приближении $N_\alpha = N_0 + \Delta N_\alpha$. Неравновесная система фононов обладает избыточной энергией, благодаря которой могут, например, образовываться неравновесные N-солитоны (дефекты, зародыши новых фаз) в механо-химических процессах, и плотность которой равна [12]

$$E_0 = \frac{\beta}{2}\sum_j \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{(\Delta N_\alpha)^2}{N_0(N_0 - 1)}. \qquad (1)$$

Неустойчивые моды заключены в узкой полосе значений волновых векторов b_{ni}, т.е. неустойчивой становится одна или несколько мод Ω [8–10]. Нагруженный кристалл представляет совокупность осцилляторов ω_α, взаимодействующих с критической модой. Гамильтониан деформируемого кристалла имеет вид

$$H = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha + \sum_{\alpha\gamma} V_{\alpha\gamma}^k (a_\alpha + a_\alpha^+)(a_\gamma^+ + a_\gamma) + H_A + \sum_{ni} \hbar E_{ni} b_{ni}^+ b_{ni} + \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{\alpha mn} \hbar\omega_\alpha \beta_\alpha (mj, ni) b_m^+ b_n (a_\alpha^+ + a_\alpha) \qquad (2)$$

(где a_α^+, a_α, b_{ni}^+, b_{ni} – операторы рождения, уничтожения нормальной и критической моды в состояниях kj и ni соответственно, $\beta_\alpha(mj, ni)$ – коэффициенты рассеивания для трех фононных процессов (критической и нормальных мод), выражаемый через матрицу силовых постоянных решетки. $V_{\alpha\gamma}^k = A_{ij}^{\alpha\gamma}\varepsilon_{ij}^k$, $A_{ij}^{\alpha\gamma} \approx 1/4\Lambda(\omega_\alpha\omega_\gamma)^{1/2}/\mu$, Λ – некоторое среднее значение модулей третьего порядка, μ – модуль сдвига, H_A – гамильтониан четырех фононных взаимодействий, $E_{ni} = \hbar\Omega + \Delta E_{ni} \approx \hbar\Omega$, $\varepsilon_{\alpha\gamma}$ – тензор деформации. Используя (2) и новые переменные $\tilde{a}_\alpha = a_\alpha \exp(i\omega_\alpha t)$, $\tilde{b}_n = b_{ni}\exp(i\Omega t)$, получим гейзенберговские уравнения движения для операторов в виде

$$\dot{\tilde{b}}_n = -\tilde{b}_n/\tau_c + i\sum_{\alpha, m}\beta_\alpha(m, n)\tilde{a}_k, \tag{3}$$

$$\dot{\tilde{a}}_\alpha = -\tilde{a}_\alpha/\tau_F + i\sum_{\gamma, m}\zeta_{\alpha\gamma}(m, n)\tilde{b}_n\Delta N_\alpha, \tag{4}$$

где $\zeta_{\alpha\gamma}(m, n)$ – коэффициенты рассеивания для четырех фотонных процессов, τ_c – время затухания критической моды в системе, τ_F – затухание фононов в системе. Кинетическое уравнение для функции ΔN_α запишем в виде

$$\begin{aligned}\Delta\dot{N}_\alpha &= (\Delta N_{\alpha*} - \Delta N_\alpha)/\tau_r + \\ &+ 2i\sum_{\alpha\gamma}\frac{\pi}{\hbar^2}\left|V_{\alpha\gamma}^k\right|^2(\tilde{b}_n^+\tilde{a}_\alpha - \tilde{b}_n\tilde{a}_\alpha^+),\end{aligned} \tag{5}$$

где τ_r – время релаксации неравновесной фононной системы, $\Delta N_{\alpha*} = 2\pi|\Lambda\varepsilon_{\alpha\gamma}/4\mu|^2(\omega_\alpha\omega_\gamma)N_0(N_0+1)/\hbar$ – квазиравновесное смещение функции распределения, поддерживаемое нагружением. Используя метод многомасштабных приближений [8–10], из системы уравнений (3)–(5) получим уравнение для критической моды $\tilde{b}_n$ в виде

$$\dot{\tilde{b}}_n = -\alpha_0\tilde{b}_n - \beta_0\tilde{b}_n^+\tilde{b}_n\tilde{b}_n, \tag{6}$$

где

$$\begin{aligned}-\alpha_0 &= -1/\tau_r + \tau_F\sum_{\alpha\gamma, m}\beta_\alpha(m, n)\zeta_{\alpha\gamma}(m, n)\Delta N_{\alpha*}, \\ \beta_0 &= \tau_c\tau_F\sum_{\alpha\gamma, m}\frac{\pi}{\hbar^2}\left|V_{\alpha\gamma}^k\right|^2\beta_\alpha(m, n)\zeta_{\alpha\gamma}^2(m, n).\end{aligned} \tag{7}$$

При $\alpha_0 < 0$ неравновесность фононной системы мала, мода является обычной релаксирующей. При $\alpha_0 = 0$ возникает бифуркация, для $\tilde{b}_n$ появляются два новых устойчивых положения равновесия. В случае $\alpha_0 > 0$ или $\Delta N_\alpha > \Delta N_c = 1/\tau_c\tau_F\sum_{\alpha\gamma, m}\beta_\alpha(m, n)\zeta_{\alpha\gamma}(m, n)$ мода $\tilde{b}_n$ описывает амплитуду акустической волны от зарождающегося дефекта (N-солитона). Таким образом, для зарождения дефекта необходимо превысить критическую величину неравновесности фононной системы.

Для определения размера критической флуктуации l_c необходимо решать неоднородную задачу с неоднородным потенциалом типа Гинзбурга–Ландау [10]. Корреляционная длина (размер критической флуктуации) будет определяться из выражения корреляционной пространственной функции $\langle b_n(x, t)b_n(x', t')\rangle$ [10] $l_c \cong (a_0c/\alpha_0)^{1/2}$, где a_0 – постоянная решетки, c – скорость звука. Взяв типичные значения для дебаевских температур, из этой оценки получим $l_c \approx 10^{-5}$ см, что хорошо коррелирует с критическим размером дефектов, зародышей, наблюдаемых в экспериментах по кристаллизации, фазовым превращениям [4–6].

Время гомогенного зарождения дислокации в рамках синергетики определяется временем формирования критического фононного пакета. Точное нахождение значения времени t_c в микроскопической теории должно определяться динамикой формирования солитона и условием достижения энергии критического фононного пакета E_c, нарастающего во времени $E_c(t)$, собственной механической энергии зародившегося дефекта E_0. Для определения времени зарождения получим уравнение в виде [1–3]

$$E_0 = 8\pi K_1\int_0^{t_c}dt\int_{-\infty}^{\infty}\left|\tilde{A}(k)\right|^2dk, \tag{8}$$

где K_1 – постоянная. Численное решение уравнения (8) для NaCl показало, что время зарождения составляет $t_c \le 10^{-3}$ с, в соответствии с экспериментальными данными [4, 5].

Силовые условия зарождения дефектов можно получить, взяв фононный вклад в тензор упругих напряжений [12]

$$\sigma_{ij}^F = \sum_j\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\hbar\Omega M_{ij}\Delta N_c \ge \sigma_c, \tag{9}$$

где M_{ij} – тензор деформационного потенциала, $\sigma_c \approx \mu/10$ – прочность идеальной решетки, что совпадает с оценками в теории упругости [4].

Можно записать энергетическое условие гомогенного зарождения N-солитона (дефекта, зародыша) в критическом фононном пакете в виде

$$E_0 = \frac{\beta}{2}\sum_j\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\frac{(\Delta N_c(l_c))^2}{N_0(N_0+1)}. \tag{10}$$

В квазигармоническом приближении для смещения частот нормальных колебаний через коэффициент Грюнайзена γ и приращении функции распределения в виде $\Delta N_c \cong N_0^2 \exp(\hbar\omega_\alpha\beta)(\hbar\omega_\alpha\beta)\gamma\varepsilon_{ii}$ условие (10) примет вид

$$\frac{3Nk_Б T}{16\pi^3}\left(\frac{T}{\Theta}\right)\int_0^{l_c} d^3 r\gamma\varepsilon_{ii}\int_0^{\Theta/T}\frac{e^z z^4}{(e^z-1)^2}dz = E_0. \qquad (11)$$

где ε_{ii} – относительное изменение объема в солитоне, Θ – температура Дебая. Например, при зарождении дислокационной петли условие (11) примет вид $l_c \geq (3\mu b^2/8(\gamma\varepsilon_{ii})^2 c_V T)^{1/2}$. Уравнение (11) можно использовать для прямой и обратной задач определения, например, величины энергии критического зародыша E_0, температуры кристаллизации T_c и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Буллаф Р.К., Кодри Р.Дж.* Солитоны. М.: Мир, 1983. С. 486.
2. *Додд Р., Эйлбек Дж., Гиббон Дж., Моррис Ч.* Солитоны и нелинейные волновые уравнения. М.: Мир, 1988. С. 694.
3. *Ньюэлл А.* Солитоны в математике и физике. М.: Мир, 1989. С. 326.
4. *Хирт Дж., Лотте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. С. 600.
5. *Мейер К.* Физико-химическая кристаллография. М.: Металлургия, 1972. С. 480.
6. *Аввакумов Е.Г.* Механохимические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1979. С. 256.
7. *Жаботинский А.М.* Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. С. 182.
8. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. С. 512.
9. *Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. С. 234.
10. *Хакен Г.* Синергетика. М.: Мир, 1980. С. 404.
11. *Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксолев А.Л.* Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994. С. 383.
12. *Гуревич В.Л.* Кинетика фононных систем. М.: Наука, 1980. С. 260.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2296–2298

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.194

СТРОЕНИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ $MHal_3$ (M = Sc, Y, La, Lu; Hal = F, Cl, Br, I) ПО ДАННЫМ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ МЕТОДОМ CISD + Q

© 2000 г. В. Г. Соломоник, О. Ю. Марочко

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 30.03.2000 г.

Строение и колебательные спектры молекул $MHal_3$ (M = Sc, Y, La, Lu; Hal = F, Cl, Br, I) изучены методом CISD+Q. Установлено, что равновесная конфигурация ядер всех молекул, за исключением LaF_3, плоская (симметрии D_{3h}), а молекулы LaF_3 – пирамидальная (симметрии C_{3v}). Результаты расчетов сопоставлены в опубликованными ранее экспериментальными данными. Исправлены отнесения полос в ИК-спектрах молекул $ScBr_3$, YF_3 и YCl_3.

Молекулы тригалогенидов металлов подгруппы скандия ($MHal_3$) неоднократно становились объектами исследований методами высокотемпературной газовой электронографии [1–8], инфракрасной (ИК) спектроскопии с использованием техники матричной изоляции [9–13], ИК-спектроскопии газовой фазы [14–16], методом отклонения молекулярных пучков в неоднородном электрическом поле [17]. Результаты экспериментов в ряде случаев противоречивы и не позволяют сделать однозначных выводов о строении этих молекул.

В настоящей работе представлено первое систематическое теоретическое исследование строения и спектров молекул $MHal_3$. Расчеты свойств молекул проведены с использованием версии PC GAMESS [18] программы GAMESS [19] методом конфигурационного взаимодействия с включением в волновую функцию всех одно- и двукратно-возбужденных конфигураций и с поправкой Дэвидсона на квартичные возбуждения (CISD + Q). Остовные орбитали атомов были описаны эффективными релятивистскими потенциалами Стивенса и др. [20, 21]. Валентные базисы дополнены поляризационными функциями *d*-типа на атомах галогенов и одно-, двух- и трехэкспонентными наборами функции *f*-типа на атомах Sc, Y и La соответственно. (Более детальное описание использованных нами эффективных потенциалов и базисов см. в работе [22].) Базис *f*-функций на атоме Lu [21] был дополнен диффузной функцией с экспонентой 0.32.

Рассчитанные нами молекулярные параметры и имеющиеся экспериментальные данные представлены в таблице. Расчеты показали, что все молекулы, за исключением LaF_3, имеют плоскую равновесную конфигурацию ядер (симметрии D_{3h}), а молекула LaF_3 – пирамидальна (C_{3v}) с валентным углом α_e(F–La–F) = 117.5° и очень малым барьером инверсии $h = E(D_{3h}) - E(C_{3v}) = 38$ см$^{-1}$.

Потенциальная функция неплоской деформации $V(\rho)$ молекул ScF_3, YF_3, $LaHal_3$, LuF_3 и $LuCl_3$ была рассчитана путем оптимизации межъядерных расстояний R(M–F) в рамках симметрии D_{3h} или C_{3v} при нескольких значениях координаты неплоского изгиба. Уровни колебательной энергии неплоской деформации молекулы были найдены из решения уравнения Шредингера для одномерного осциллятора с потенциальной функцией $V(\rho)$, представленной в виде степенного ряда по координате ρ. Решение получено вариационным методом в базисе из 80 собственных функций гармонического осциллятора с применением процедуры HEG [23]. Найденная в результате этих расчетов частота перехода $v_2 = 0 \longrightarrow v_2 = 1$ в таблице обозначена как ν_2. Следует отметить, что рассчитанные потенциальные функции $V(\rho)$ для всех плоских молекул, за исключением $LaCl_3$, близки к потенциалу гармонического осциллятора. В функцию $V(\rho)$ молекулы $LaCl_3$, представленную в виде ряда по степеням ρ, доминирующий вклад вносит слагаемое с четвертой степенью координаты ρ.

Сравним рассчитанные нами молекулярные параметры с данными ИК-спектроскопии и газовой электронографии. В ИК-спектрах молекул YF_3, LaF_3 [11], LuF_3 [9], YCl_3, $LaCl_3$ [15] наблюдались полосы, которые можно отнести к частоте ν_1. На этом основании авторы работ [9, 11, 15] сделали вывод о неплоском строении молекул YF_3, YCl_3, LaF_3, $LaCl_3$ и LuF_3. Однако теория однозначно предсказывает плоское строение молекул YF_3 и YCl_3 и, следовательно, неактивность в ИК-спектре полносимметричного валентного колебания этих молекул. Можно предположить, что происхождение полосы 567 см$^{-1}$ в ИК-спектре

Теоретические и наблюдаемые свойства молекул $MHal_3$

$MHal_3$	R_e	R_g (опыт)	ν_1	ν_2	ν_2	ν_3	ν_3 (опыт)	ν_4	ν_4 (опыт)	A_2	A_3	A_4
ScF_3	1.869	1.847(2) [5]	617	127	128	725	709(Ne) [11]	163	168(Ne) [11]	151	603	52
$ScCl_3$	2.281	2.291(4) [6]	371	88	–	514	477(газ) [14]	98	–	65	460	12
$ScBr_3$	2.436	–	223	76	–	404	378(газ) [14]	64	62(Kr) [12]	39	336	3
ScI_3	2.651	2.62(1) [7]	159	67	–	346	266(газ) [14]	47	–	23	287	1
YF_3	2.012	2.04(2) [1]	575	64	66	598	580(Ne) [11]	138	140(Ar) [10]	114	488	52
YCl_3	2.443	2.44(1) [3]	340	54	–	399	370(газ) [15]	79	78(газ) [15]	52	310	14
YBr_3	2.603	2.63(3) [1]	205	44	–	296	–	52	–	30	207	5
YI_3	2.826	2.80(3) [1]	146	40	–	246	–	38	–	19	169	2
LaF_3	2.129	2.22(3) [2]	535	46	3	511	497(Ne) [11]	120	130(Ne) [11]	79	537	43
$LaCl_3$	2.598	2.589(5) [4]	314	6	12	332	317(газ) [16]	67	74(Xe) [12]	45	341	15
$LaBr_3$	2.756	2.742(4) [4]	193	13	15	241	232(газ) [16]	43	–	26	207	5
LaI_3	2.981	2.98(3) [2]	139	14	14	199	191(газ) [16]	32	–	17	159	2
LuF_3	1.979	–	593	43	46	587	571(Ne) [9]	139	150(Ne) [9]	94	358	49
$LuCl_3$	2.397	2.403(5) [8]	355	42	42	380	331(Xe) [12]	83	88(Xe) [12]	41	231	15
$LuBr_3$	2.555	2.557(4) [4]	214	35	–	263	245(Ar) [13]	55	–	21	136	5
LuI_3	2.772	2.768(3) [4]	152	32	–	211	198(Ar) [13]	40	–	13	108	2

Примечание. Размерности величин: межъядерные расстояния R(M–Hal) – Å, частоты колебаний ν_i и ν_1 – $см^{-1}$, ИК-интенсивности A_i – км/моль.

молекулы YF_3 [11] связано с расщеплением полосы ν_3 под влиянием аргоновой матрицы. При изучении ИК-спектров молекул YCl_3 и $LaCl_3$ Конингс и соавт. [15] предположили, что интенсивные полосы, наблюдаемые в спектре каждой из молекул (370 $см^{-1}$ в спектре YCl_3 и 317 $см^{-1}$ в спектре $LaCl_3$), состоят каждая из двух полос: ν_1 = 378 $см^{-1}$ и ν_3 = = 359 $см^{-1}$ у YCl_3 и ν_1 = 311 $см^{-1}$, ν_3 = 324 $см^{-1}$ у $LaCl_3$. Наши расчеты не подтверждают такое предположение и показывают, что полосы 370 и 317 $см^{-1}$ [15] следует отнести к колебанию ν_3 молекул YCl_3 и $LaCl_3$.

В своей следующей работе [16] Конингс и др. отказались от предложенной ими ранее [15] интерпретации спектра молекулы $LaCl_3$ и отнесли полосу 317 $см^{-1}$ к валентному колебанию ν_3. Отнесение полосы 528 $см^{-1}$ к колебанию ν_1 молекулы LaF_3 [11] подтверждается нашими расчетами: оно должно быть достаточно интенсивным в ИК-спектре (A_1 = 12 км/моль), а рассчитанное значение ν_1 = 535 $см^{-1}$ всего лишь на 7 $см^{-1}$ отличается от измеренной частоты ν_1. Столь же хорошее согласие $\nu_1^{теор}$ с $\nu_1^{эксп}$ наблюдается и для молекулы LuF_3 ($\nu_1^{эксп}$ = 585 $см^{-1}$ [9], $\nu_1^{теор} - \nu_1^{эксп}$ = 8 $см^{-1}$). Данное обстоятельство может служить указанием на пирамидальность молекулы LuF_3 и, следовательно, на ошибочность вывода о ее плоском строении, полученного на основании наших расчетов. Причиной этой ошибки может быть все еще недостаточно высокий уровень применяемой нами теории (недостаточно широкий базис, недостаточный учет электронной корреляции). Другое объяснение рассогласования теории и эксперимента для молекулы LuF_3 – влияние матрицы на строение молекулы LuF_3, которая в свободном состоянии может быть плоской, а в матрице – слегка пирамидальной.

Рассчитанные нами значения частот колебаний ω_3 хорошо согласуются с экспериментальными (см. таблицу). Заметным исключением является измеренная в работе [14] частота колебания ν_3 молекулы ScI_3 (ν_3 = 266 $см^{-1}$): она существенно (на 30%) отличается от рассчитанной нами.

В низкочастотной области ИК-спектров молекул $ScBr_3$ [12], YCl_3 [15] обнаружены две полосы, которые были отнесены к деформационным колебаниям ν_2 и ν_4 этих молекул. Наши расчеты показали, что полосы, отнесенные авторами перечисленных работ к колебанию ν_2, принадлежат колебанию ν_4: 62 $см^{-1}$ ($ScBr_3$) [12], 78 $см^{-1}$ (YCl_3) [15]. Из всех полос, наблюдаемых в низкочастотной области ИК-спектра, к частоте фундаментального перехода ν_2 результаты наших расчетов позволяют отнести лишь полосу 59 $см^{-1}$ в спектре молекулы YCl_3 [15]. Отнесение полос 100 $см^{-1}$ ($ScBr_3$) [12], 119 $см^{-1}$ (YF_3) [10], 81 $см^{-1}$ (LaF_3) [11], 59 $см^{-1}$ ($LaCl_3$) [16], 101 $см^{-1}$ (LuF_3) [9] и 60 $см^{-1}$ ($LuCl_3$) [12] к частоте фундаментального перехода ν_2 соответствующих молекул $MHal_3$ не под-

тверждается нашими расчетами. Не исключено, что перечисленные полосы относятся к одному из обертонов неплоского колебания молекул $ScBr_3$, YF_3, LaF_3, $LaCl_3$, LuF_3 и $LuCl_3$.

Для всех молекул, за исключением $ScBr_3$ и LuF_3, методом газовой электронографии были определены эффективные R_g (или в ряде случаев R_a) межъядерные расстояния (см. таблицу). Рассчитанные нами величины равновесных межъядерных расстояний отличаются от экспериментальных параметров R_g не более чем на 0.03 Å. Исключением является молекула LaF_3, у которой отклонение теоретической величины R_e от наблюдаемой R_a [2] составляет 0.091 Å. Столь большое отличие может свидетельствовать об ошибочности измеренной в [2] величины R_a(La–F).

Более подробное изложение результатов и их детальное сопоставление с данными предыдущих теоретических и экспериментальных исследований молекул $MHal_3$ будут представлены в следующих публикациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акишин П.А., Наумов В.А., Татевский В.М.* // Кристаллография. 1959. Т. 4. С. 194.
2. *Акишин П.А., Наумов В.А., Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. 1959. № 1. С. 229.
3. *Купреев В.Н., Засорин Е.З., Спиридонов В.П. и др.* // Химия и химическая технология. Минск: Высш. школа, 1976. Вып. 10. С. 174–179.
4. *Засорин Е.З.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 4. С. 883.
5. *Засорин Е.З., Иванов А.А., Ермолаева Л.И., Спиридонов В.П.* // Там же. 1989. Т. 63. № 3. С. 669.
6. *Haaland A., Martinsen K.G., Shorokhov D.J. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998. P. 2787.
7. *Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г.* // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 3. С. 489.
8. *Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Краснов А.В., Краснова О.Г.* // Там же. 2000. Т. 41. № 3. С. 480.
9. *Hauge R.H., Hastie J.W., Margrave J.L.* // J. Less-Common Metals. 1971. V. 23. № 4. P. 359.
10. *Wesley R.D., DeKock C.W.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 4. P. 466.
11. *Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.L.* // J. Less-Common Metals. 1975. V. 39. № 2. P. 309.
12. *Перов П.А., Недяк С.В., Мальцев А.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1975. Т. 16. № 3. С. 281.
13. *Локтюшина Н.С., Мальцев А.А.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2631.
14. *Селиванов Г.К., Секачев Ю.Н., Мальцев А.А.* // Там же. 1973. Т. 47. № 8. С. 2182.
15. *Konings R.J.M., Booij A.S.* // J. Mol. Struct. 1992. V. 271. № 3. P. 183.
16. *Kovacs A., Konings R.J.M., Booij A.S.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. № 3, 4. P. 207.
17. *Kaiser E.W., Falconer W.E., Klemperer W.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 11. P. 5392.
18. *Granovsky A.A.* www htpp://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html
19. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
20. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6026.
21. *Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G.* // Can. J. Chem. 1992. V. 70. № 2. P. 612.
22. *Соломоник В.Г., Марочко О.Ю.* // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 5. С. 885.
23. *Сазонова И.Г., Соломоник В.Г.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. № 3. С. 489.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2299–2300

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.13

ВЫДЕЛЕНИЕ ХЛОРА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СМЕСИ ОЗОНА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С РАСТВОРОМ ХЛОРИДА НАТРИЯ

© 2000 г. А. В. Леванов, А. Р. Громов, Э. Е. Антипенко, А. В. Зосимов, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 21.03.2000 г.

Обнаружено, что при взаимодействии смеси озона и углекислого газа с водными растворами хлорида натрия при комнатной температуре происходит выделение хлора.

Известно, что хлор и его оксиды – эффективные катализаторы распада атмосферного озона [1–3]. Считают, что основным источником хлора в атмосфере являются фторхлоруглеводороды (фреоны) антропогенного происхождения [4–6]. Однако учет всех известных к настоящему времени источников озоноразрушающих веществ не может объяснить реально наблюдаемой убыли атмосферного озона. Поэтому задача поиска не учитываемых до сих пор, но существующих в действительности источников хлора в атмосфере весьма актуальна[1]. Настоящая работа посвящена изучению выделения хлора при взаимодействии озона с растворами хлорида натрия.

Экспериментальная установка включала в себя линии подвода и очистки газов, озонатор, термостатируемый барботер со стеклянным пористым фильтром, печку для разложения озона, поглотительную склянку. Озон получали в озонаторе, максимальная концентрация на выходе составляла 5 об. %. В барботер заливали раствор хлорида натрия, через который пропускали смесь газов, содержащую озон. Газы, выходящие из барботера, сначала пропускали через печку, нагретую до температуры, обеспечивающей полное разложение озона. Оксиды хлора или хлоркислородные кислоты, которые могли выделяться из раствора NaCl, разлагались с образованием молекулярного хлора, кислорода и паров воды. Молекулярный хлор не подвергался никаким изменениям. Затем смесь газов пропускали через поглотительную склянку с раствором иодида калия. Хлор, который мог содержаться в смеси газов, определяли иодометрически титрованием 0.01 н. раствором $Na_2S_2O_3$, индикатор – раствор крахмала.

Особо отметим, что используемая методика анализа не позволяла раздельно определить молекулярный хлор и соединения хлора в положительных степенях окисления. Можно было определить только сумму этих соединений в пересчете на Cl_2. На основании работ [8, 9] можно заключить, что, скорее всего, происходит выделение молекулярного хлора Cl_2, а не оксидов хлора или хлоркислородных кислот.

В случае, когда смесь газов содержала CO_2 происходило подкисление раствора KI в поглотительной ловушке, и наблюдалось выделение I_2 под влиянием кислорода, который всегда присутствовал в смеси газов. Однако специально проведенные опыты показали, что во всех наших экспериментах количество иода, образующегося вследствие окисления KI кислородом в слабокислой среде, составляет не более 5% от количества иода, образующегося при взаимодействии Cl_2 и KI.

Мы изучали возможность выделения хлора при воздействии на раствор хлорида натрия озонированного кислорода или смеси озонированного кислорода и диоксида углерода.

При пропускании озонированного кислорода (скорость потока O_2 до 32 л/ч, содержание O_3 1.5–4 об. %) через раствор NaCl (концентрация 0.5–26 мас. %) выделения хлора не наблюдалось. При добавлении к смеси газов диоксида углерода (в наших экспериментах его минимальное содержание составляло 8 об. %) наблюдается выделение хлора из раствора NaCl. Факт выделения хлора был зафиксирован во всех без исключения экспериментах, если только в смеси газов присутствовали O_3 и CO_2. В одной из серий экспериментов (скорости потока O_2 22 л/ч, CO_2 22 л/ч, содержание озона в смеси газов на входе в реактор 2 об. %, концентрация раствора NaCl 1 моль/л, время обработки 80 мин) скорость выделения хлора (в пересчете на Cl_2) из раствора NaCl составила 0.55 мкмоль/мин. В других сериях экспериментов максимальная скорость выделения не превышала 2 мкмоль/мин. Во всех опытах скорость выделения хлора не зависела от времени обработки (максимальное время обработки 90 мин). Увеличение содержания O_3 и CO_2 и концентрации рас-

[1] Важные результаты получены в работе [7]: обнаружено, что концентрированный озон и водные растворы HCl интенсивно взаимодействуют с образованием хлора и хлоркислородных соединений даже при низких температурах.

твора NaCl приводило к увеличению скорости выделения хлора.

Таким образом, впервые обнаружено, что при обработке растворов хлорида натрия озоном в присутствии диоксида углерода происходит выделение хлора – катализатора разложения озона. Этот результат имеет очень важное значение, поскольку указывает на связь между такими глобальными явлениями, как уменьшение содержания атмосферного озона и увеличение содержания CO_2 в атмосфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wofsy S.C., McElroy M.B.* // Canad. J. Chem. 1974. V. 52. № 8 (II). P. 1582.
2. *Stolarski R.S., Cicerone R.J.* // Ibid. 1974. V. 52. № 8 (II). P. 1610.
3. *Александров Э.Л., Седунов Ю.С.* Человек и стратосферный озон. Л.: Гидрометеоиздат, 1979. С. 9.
4. *Бримблкумб П.* Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. С. 279. (Brimblecombe P. Air Composition and Chemistry. Cambridge–London–New York–New Rochelle–Melbourne–Sydney: Cambridge University Press. 1986.)
5. *Данилов А.Д., Кароль И.А.* Атмосферный озон – сенсации и реальность. Л.: Гидрометеоиздат, 1991. 120 с.
6. *Роун Ш.* Озоновый кризис. Пятнадцатилетняя эволюция неожиданной глобальной опасности. М.: Мир, 1993. 320 с. (Roan Sh. Ozone Crisis. The 15-year Evolution of a Sudden Global Emergency. New York–Chichester–Brisbane–Toronto–Singapore: John Wiley and Sons. 1990.)
7. *Ягодовская Т.В., Громов А.Р., Зосимов А.В., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 857.
8. *Yeatts L.R.B. (Jr.), Taube H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 12. P. 4100.
9. *Hoigné J., Bader H., Haag W.R., Stachelin J.* // Water. Res. 1985. V. 19. № 8. P. 993.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2301–2302

ХРОНИКА

РИЧАРД МЕЙЛИНГ БАРРЕР (К 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

16 июня 2000 г. исполнилось 90 лет со дня рождения Ричарда Баррера (1910–1996), выдающегося физикохимика, основоположника учения о химии цеолитов, широко известного также своими работами в области мембранного равновесия.

Ричард Баррер родился в г. Веллингтоне (Новая Зеландия) в семье выходцев из Ирландии. Его отец был фермером-овцеводом, мать – учительницей и автором исторических работ, ее заслуги в развитии образования были отмечены Орденом Британской империи. Детские годы Баррера прошли на родительской ферме в 50 км от г. Мастертон, и азами образования он овладевал не в школе, а в стенах фермерского дома. Впоследствии он с особой теплотой вспоминал вечера, когда его мать при свете керосиновой лампы читала о приключениях Алисы и подвигах Айвенго.

Когда Барреру исполнилось 9 лет, семья переехала в Мастерон. В 1928 г. он блестяще окончил среднюю школу и получил стипендию для продолжения образования в Кентерберийском университетском колледже. Через 4 года Баррер получает степень бакалавра по математике, физике и химии и стипендию для специализации в области химии. Всего год понадобился ему для получения магистерской степени по химии за работу в области физической химии. В 1932 г. ему была предоставлена единственная в Новой Зеландии аспирантская стипендия для обучения в знаменитом Кембриджском университете, как за 43 года до этого Эрнесту Резерфорду.

Незадолго до отъезда из Новой Зеландии Баррер ознакомился с книгой Э. Ридела "Химия поверхности" и твердо решил поступить в аспирантуру к ее автору, который в то время работал в Коллоидной лаборатории в Кембридже. Баррер приехал в Великобританию осенью 1932 г. и был зачислен аспирантом в Кембриджский университет. В тридцатые годы в стенах этого университета активно работали Э. Резерфорд, Ф. Астон, Дж. Бернал, Р. Эванс, Дж. Леннард-Джонс, П. Капица. Плодотворное влияние на молодого исследователя оказал Эрик Ридел, научная школа которого стала центром притяжения для многих талантливых ученых со всего мира. Частыми гостями семинара лаборатории Ридела были И. Ленгмюр и Н. Бор.

Первой работой Баррера в Кембридже стало исследование хемосорбции водорода на активных углях. В только что вышедшей книге МакБена "Сорбция газов и паров на твердых телах" на него огромное впечатление произвела небольшая глава, посвященная сорбции простых газов на шабазите. Вскоре ему самому удалось показать, что на цеолитах многие смеси различных веществ можно эффективно разделять в соответствии с размером и формой их молекул.

После защиты в 1935 г. докторской диссертации Баррер продолжил исследовательскую деятельность в Оксфорде. В течение последующих 20 лет он заложил теоретические и практические основы промышленного применения цеолитов и разработал способы получения синтетических аналогов многих природных алюмосиликатов, в том числе цеолитов, а также материалов, не имеющих природных аналогов. Его исследования взаимодействия газов и паров с каркасом цеолитов заложили основы компьютерного моделирования и послужили стимулом для развития промышленных процессов разделения смесей газов.

За свою многолетнюю деятельность Баррер опубликовал 405 научных работ, в том числе три монографии, две из которых, ("Диффузия в твердых телах", 1948 г., и "Гидротермальная химия цеолитов", 1985 г.) переведены на русский язык. Он получил 21 патент на методы синтеза катализаторов и адсорбентов, а также на процессы разделения многокомпонентных смесей. Под его руководством подготовили диссертации 130 аспирантов. Р. Баррер с большим вниманием относился к развитию адсорбционных исследований в России, и охотно рассказывал о своих работах российским ученым, посещавшим его лабораторию. Например, одному из авторов этих строк он в 1962 г. продемонстрировал миниатюрные автоклавы для гидротермального синтеза цеолитов. Очень теплые отношения сложились у Баррера с руководителем лаборатории адсорбции и газовой хроматографии МГУ проф. А.В. Киселевым. В ноябре 1988 г. Баррер приезжал в Москву на конференцию, посвященную памяти Андрея Владимировича и приуроченную к его 80-летию.

Научная деятельность Баррера всегда сочеталась с преподаванием физической химии. С 1948 г. он занимал должности профессора Университета в г. Абердин, в Имперском и Королевском колледжах Лондона, был деканом химического факультета в Королевском колледже в то время, когда

там работали Нобелевские лауреаты Д. Бартон и Дж. Уилкинсон. В 1956 г. его избрали членом Королевского общества.

Подвижническое служение науке не замкнуло Р. Баррера в стенах лаборатории. В студенческие годы он отлично бегал, как стайер, а в теннис играл до преклонного возраста. Он был счастлив в семейной жизни, был заботливым отцом для своих четырех детей.

О том, что он при некоторой суровости был не чужд простых человеческих слабостей, свидетельствует следующий эпизод. В 1962 или 1963 г. Баррер приезжал в Москву и прочитал несколько лекций в Институте физической химии АН СССР. Один из авторов (А. Л.) был прикомандирован к Барреру в качестве переводчика и отправился к нему в гостиницу. А незадолго перед этим А. Л. дали почитать редкую тогда у нас книгу – детективный роман Эллери Квина (псевдоним двух английских авторов) "Тайна китайского апельсина" – книгу в мягкой обложке ярко-оранжевого цвета. Будущий переводчик в холле гостиницы положил книгу в карман пиджака, так что видна была только узкая оранжевая полоска. Когда он вошел в номер, Баррер устремил первый крайне заинтересованный взгляд отнюдь не на вошедшего, а на его карман. И первая приветственная фраза его была: "Это что? "Тайна китайского апельсина"?"

Надо сказать, что лекции он читал великолепно.

Ричард Баррер воспитал много учеников и оставил огромное научное наследие, признанное во всем мире.

И.В. Мишин, В.М. Грязнов, А.А. Лопаткин

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 12, с. 2303

ХРОНИКА

ХРИСТОФОР СТЕПАНОВИЧ БАГДАСАРЬЯН (1908–2000)



10 марта 2000 г. ушел из жизни Христофор Степанович Багдасарьян – выдающийся физико-химик, ученый с мировым именем, профессор НИФХИ им. Л.Я. Карпова, академик РАН.

Христофор Степанович Багдасарьян родился 18 ноября 1908 г. в Париже (Франция). В 1931 г. он окончил 2-ой Московский химико-технологический институт. С 1932 по 1936 г. он – научный сотрудник Института минерального сырья. С 1936 г. до конца жизни научная деятельность Христофора Степановича связана с Карповским институтом: сначала он заведовал лабораторией химической реакционности и полимеризации, а с 1973 г. – лабораторией фотохимии.

Х.С. Багдасарьяну принадлежат пионерские работы в области радикальной полимеризации. Их основой является созданная им теория диффузионной рекомбинации полимерных радикалов и теория кинетики привитой полимеризации. Указанные исследования определили на много лет вперед развитие этого важного направления полимерной химии и получили признание у нас в стране и за рубежом. Большой вклад Х.С. Багдасарьян внес в развитие теоретических основ радиационной химии. Им установлены закономерности внутримолекулярной миграции энергии возбуждения и механизм защитного действия ароматических соединений при радиолизе полимеров.

Существенным вкладом в химическую кинетику является развитая Х.С. Багдасарьяном теория реакционной способности радикалов и кинетики радикальных реакций в конденсированных средах, позволившая установить взаимосвязь между константами скорости реакций и структурными и энергетическими характеристиками реагентов. Ее логическое продолжение – развитая Х.С. Багдасарьяном теория радикальных реакций в условиях воздействия излучений, основанная на представлениях о геминальной рекомбинации радикалов и о диффузионном разделении ион-радикальных и радикальных пар.

Х.С. Багдасарьяном заложены основы новой области фотохимии – двухквантовой фотохимии органических соединений. Главная часть этих работ состоит в создании и применении математических моделей двухквантовых реакций, что позволило описать механизм и кинетику реакций рекомбинации радикалов в жидких средах.

Х.С. Багдасарьян был блестящим экспериментатором. Им были разработаны новые методы исследования кинетики быстропротекающих химических реакций в конденсированных средах, сочетающие эксперимент с математическим анализом и теоретическим аппаратом количественного описания кинетики двухквантовых реакций.

Х.С. Багдасарьян вел большую научно-организационную и общественную работу. В течение многих лет был членом Бюро общей и технической химии АН СССР, членом Совета по химии высоких энергий АН СССР, членом редколлегий журналов "Химия высоких энергий", "Журнала физической химии", "Химическая физика" и "Успехи химии".

В числе учеников Х.С. Багдасарьяна десятки кандидатов и докторов наук. Он награжден орденом Знак Почета и медалями, удостоин звания Почетный химик.

Христофора Степановича отличало бескорыстное служение науке, принципиальность и порядочность. Светлая память об этом замечательном человеке и большом ученом сохранится в наших сердцах.

А.П. Симонов, В.К. Потапов, М.В. Базилевский, Ю.И. Кирюхин

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Новый адрес редакции: 117810 Москва, Мароновский пер., 26; тел. 238-21-88.

Редколлегия "Журнала физической химии" принимает в печать:

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – "Электрохимия", "Кинетика и катализ", "Журнал структурной химии", "Высокомолекулярные соединения", "Коллоидный журнал" и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением следующих правил.

Статьи должны быть тщательно отредактированы и оформлены. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 11 страниц машинописного текста. При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 12 с полуторным интервалом. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи и 5 рисунков (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка, 3 рисунка по объему приравниваются к странице текста).

Объем рукописей, направляемых в раздел "Краткие сообщения", не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи (один из них обязательно первый). В конце статьи ставятся подписи авторов.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество с указанием почтового адреса с индексом и домашним и служебным телефонами). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

Порядок выплаты авторского гонорара по "Журналу физической химии"

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся через 3 месяца после выхода номера журнала по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.
2. Коллективу авторов желательно выделить одного из них для начисления на его имя всего гонорара (необходимо сообщить об этом в редакцию при возвращении корректуры, указать Имя и Отчество полностью).
3. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.
4. Гонорар можно получать по доверенности.