

ISSN 0044-4537

Том 75, Номер 9

Сентябрь 2001



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор

В.М. Грязнов

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 75 № 9 2001 Сентябрь

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

Главный редактор

В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора

В.В. Громов

Ответственный секретарь

Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

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

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
М.Н. Варгафтик, В.В. Громов, **В.М. Грязнов**, В.А. Даванков,
Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.Д. Изотов, Е.М. Кузнецова, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полтораки,
А.Я. Розовский, 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: 119991 Москва, Мароковский пер., 26
тел. 238-21-88

Москва
Издательство “Наука”
Международная академическая
издательская компания “Наука/Интерпериодика”

СОДЕРЖАНИЕ

Том 75, номер 9, 2001

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Расчет термодинамических свойств алифатических кетонов
в широком интервале температур

В. Н. Емельяненко, Г. Н. Роганов 1543

Молекулярные и ионные ассоциаты в парах над хлоридом рубидия

В. Б. Моталов, А. М. Погребной, Л. С. Кудин 1547

Фазовые равновесия в тройной системе Zr–Nb–C

С. В. Ремпель, А. И. Гусев 1553

Зависимости термодинамических свойств циклических уретанов от их состава и структуры

В. В. Веридусова, Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев 1560

Термодинамические характеристики трис-диметиламинофосфина

В. М. Шейман, Н. В. Карякин, Г. П. Камелова, Б. И. Козыркин 1566

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Физико-химические свойства сульфокатионитов КУ-23
и их каталитическая активность в синтезе метил-трет-бутилового эфира

Л. М. Коваль, Т. С. Минакова, С. С. Сафронова, А. М. Бажина 1569

Реакционная способность нитро- и азогрупп
в жидкофазной гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола

О. В. Лефедова, В. П. Гостикин, М. В. Улитин 1573

Кинетика образования озона в барьерном электрическом разряде

М. П. Попович, В. В. Лунин 1579

Длительные колебания хемилюминесценции
в ходе amino-карбонильной реакции в водных растворах

В. Л. Воейков, В. В. Колдунов, Д. С. Кононов 1584

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Кинетика растворения кристаллов иодида цезия в воде,
метиловом и этиловом спиртах при естественной конвекции

Е. Б. Лось, Н. В. Куликова, Б. А. Куликов, В. А. Суворин 1591

О причинах расхождения теории гомогенной нуклеации и эксперимента
для газонасыщенных жидкостей при низких температурах

Г. Ш. Болтачев, В. Г. Байдаков 1597

Некоторые особенности течения разбавленных растворов глицирризиновой кислоты

Т. В. Романко, Ю. И. Муринов 1601

Моделирование структуры водных растворов фтористых соединений

Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев 1605

Ионная ассоциация и нестехиометрическая гидратация
сильных электролитов в водных растворах

А. М. Рудаков, В. В. Сергеевский 1610

Особенности взаимодействий 18-краун-6-эфира
с моно- и дисахаридами в воде и диметилформамиде

Е. В. Парфенюк 1615

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Моделирование ковалентной химической связи
с использованием сепарабельных потенциалов

И. В. Абаренков, И. И. Тупицын

1628

Колебания молекул и изомеризация

Л. А. Грибов

1638

Вибронный $S_1 \leftarrow S_0$ -спектр и строение молекулы 2-хлорэтаноля в S_1 -состоянии

И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев, А. В. Абраменков

1642

Метрика атомных доменов в кристаллах He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

А. П. Шевченко

1651

Сопоставление квантово-химических методов по результатам расчетов
констант изотропного сверхтонкого взаимодействия в свободных радикалах

Н. Д. Чувылкин, А. М. Токмачев, И. А. Суслов

1656

Изучение структуры водно-диоксановых смесей
методами позитронной и мюонной спектроскопии

*В. М. Бяков, В. И. Графутин, Т. Н. Мамедов, Г. Г. Мясничева,
Ф. Г. Ничипоров, Г. И. Савельев, В. Г. Фирсов, Ю. В. Фунтиков*

1662

Обратная спектральная задача и эффективное силовое поле молекул

Ю. А. Пентин, Г. М. Кураמיшина

1667

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Теплоты адсорбции водорода на пористом никеле из смесей метанол–вода

М. В. Лукин, А. В. Барбов, М. В. Улитин

1674

Спектральные свойства наночастиц сульфида кадмия,
инкапсулированных в микропорах силикагелей

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

1679

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Взаимодействия $PtCl_6^{2-}$ с обратными мицеллами неонола АФ₉-4

Т. Ю. Подлипская, А. И. Булавченко, Е. К. Батищева, В. Г. Торгов

1684

Сорбция соединений серы из газовой смеси
металлзамещенными углеродными материалами

И. А. Тарковская, С. С. Ставицкая

1691

Расчет константы ионообменного равновесия сульфокатионитовой мембраны МК-40
по данным кондуктометрических измерений

Н. П. Гнусин, Л. В. Карпенко, О. А. Демина, Н. П. Березина

1697

Влияние сольвофобных взаимодействий на молекулярную сорбцию органических веществ
карбоксильным ионитом из бинарных растворов вода–неэлектролит

Г. Л. Старобинец, Т. Л. Юркитович, П. М. Бычковский, Ф. Н. Капуцкий

1702

Концепция идеального каскада в жидкостной экстракции

В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

1708

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Расчет β -факторов аква- и амминокомплексов лития

А. В. Бочкарев

1713

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Теплоемкость твердого In_2Te_3 в интервале 350–490 К <i>А. С. Малкова, А. Е. Родина, А. С. Пашилкин, В. Н. Демин, В. П. Зломанов</i>	1717
Кинетика сорбции калия на кристаллическом фосфате олова <i>Г. И. Смирнов, А. А. Редченко, Л. М. Димова</i>	1719
О природе эффекта “структурной памяти” при кристаллизации <i>С. В. Амелькин</i>	1721
Гидрогенизация оксидов углерода на ультрадисперсных частицах альфа-железа <i>Н. Б. Полянский, И. А. Кабанов, С. С. Бердоносков, Ю. М. Серов, В. М. Грязнов</i>	1723

ХРОНИКА

Академик Виталий Иосифович Гольданский (1923–2001)	1725
Памяти Виталия Иосифовича Гольданского	1727
Василий Михайлович Глазов (1931–2000)	1728

Сдано в набор 23.03.2001 г.	Подписано к печати 17.07.2001 г.	Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$		
Офсетная печать	Усл. печ. л. 24.0	Усл. кр.-отг. 10.1 тыс.	Уч.-изд. л. 25.1	Бум. л. 12.0
	Тираж 415 экз.	Зак. 2415		

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: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6
Налоговая льгота – общероссийский классификатор продукции ОК-005-93, том 2; 952000 – журналы

Contents

Vol. 75, No. 9, 2001

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- Calculations of the Thermodynamic Properties of Aliphatic Ketones in a Wide Temperature Range
V. N. Emel'yanenko and G. N. Roganov 1543
- Molecular and Ionic Associates in Vapor over Rubidium Chloride
V. B. Motalov, A. M. Pogrebnoi, and L. S. Kudin 1547
- Phase Equilibria in the Zr–Nb–C Ternary System
S. V. Rempel' and A. I. Gusev 1553
- The Dependences of the Thermodynamic Properties of Cyclic Urethans on Their Composition and Structure
V. V. Veridusova, T. G. Kulagina, and B. V. Lebedev 1560
- The Thermodynamic Characteristics of *tris*-Dimethylaminophosphine
V. M. Sheiman, N. V. Karyakin, G. P. Kamelova, and B. I. Kozyrkin 1566
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Physicochemical Properties of KU-23 Sulfocationites and Their Catalytic Activity in the Synthesis of Methyl *tert*-Butyl Ether
L. M. Koval', T. S. Minakova, S. S. Safronova, and A. M. Bazhina 1569
- The Reactivity of Nitro and Azo Groups in Liquid-Phase Hydrogenation of 2-Nitro-2'-Hydroxy-5'-Methylazobenzene
O. V. Lefedova, V. P. Gostikin, and M. V. Ulitin 1573
- The Kinetics of Ozone Formation in a Barrier Discharge
M. P. Popovich and V. V. Lunin 1579
- Long-Duration Oscillations of Chemiluminescence during the Amino–Carbonyl Reaction in Aqueous Solutions
V. L. Voeikov, V. V. Koldunov, and D. S. Kononov 1584
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Kinetics of Dissolution of Cesium Iodide Crystals in Water, Methanol, and Ethanol under Natural Convection
E. B. Los', N. V. Kulikova, B. A. Kulikov, and V. A. Suvorin[†] 1591
- On the Discrepancy between the Theory of Homogeneous Nucleation and Experimental Data for Gas-Saturated Liquids at Low Temperatures
G. Sh. Boltachev and V. G. Baidakov 1597
- Some Features of a Flow of Dilute Solutions of Glycyrrhizic Acid
T. V. Romanko and Yu. I. Murinov 1601
- Modeling of the Structure of Aqueous Solutions of Fluorine-Containing Compounds
G. V. Slavinskaya and V. F. Selemenov 1605
- Ionic Association and Nonstoichiometric Hydration in Aqueous Solutions of Strong Electrolytes
A. M. Rudakov and V. V. Sergievskii 1610
- Interactions of 18-Crown-6 with Mono- and Disaccharides in Water and Dimethylformamide
E. V. Parfenyuk 1615

Supramolecular Organization and the Physicochemical Properties of Chloroform–Methanol Solutions <i>V. A. Durov, O. G. Tereshin, and I. Yu. Shilov</i>	1618
--	------

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Use of Separable Potentials in Modeling Covalent Chemical Bonds <i>I. V. Abarenkov and I. I. Tupitsyn</i>	1628
Vibrations of Molecules and Isomerization <i>L. A. Gribov</i>	1638
The $S_1 \leftarrow S_0$ Vibronic Spectrum and the Structure of the 2-Chloroethanal Molecule in the S_1 State <i>I. A. Godunov, N. N. Yakovlev, and A. V. Abramenkov</i>	1642
Metric Characteristics of Atomic Domains in He, Ne, Ar, Kr, Xe, and Rn Crystals <i>A. P. Shevchenko</i>	1651
A Comparison of Quantum-Chemical Methods by the Results of Calculations of Isotropic Superfine Interaction Constants in Free Radicals <i>N. D. Chuvylkin, A. M. Tokmachev, and I. A. Suslov</i>	1656
A Study of the Structure of Water–Dioxane Mixtures by Positron and Muon Spectroscopy <i>V. M. Byakov, V. I. Grafutin, T. N. Mamedov, G. G. Myasishcheva, F. G. Nichiporov, G. I. Savel'ev, V. G. Firsov, and Yu. V. Funtikov</i>	1662
Inverse Spectral Problem and Effective Molecular Force Fields <i>Yu. A. Pentin and G. M. Kuramshina</i>	1667

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Heats of Hydrogen Adsorption on Porous Nickel from Methanol–Water Mixtures <i>M. V. Lukin, A. V. Barbov, and M. V. Ulitin</i>	1674
The Spectral Properties of Cadmium Sulfide Nanoparticles Encapsulated in Silica Gel Micropores <i>N. N. Tolkachev, A. Yu. Stakheev, L. M. Kustov, and L. A. Bondar'</i>	1679

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Interaction of PtCl_6^{2-} with AF ₉ -4 Neonol Reverse Micelles <i>T. Yu. Podlipskaya, A. I. Bulavchenko, E. K. Batishcheva, and V. G. Torgov</i>	1684
Sorption of Sulfur Compounds from Gas–Air Mixtures by Metal-Modified Carbon Materials <i>I. A. Tarkovskaya and S. S. Stavitskaya</i>	1691
Calculation of the Ion-Exchange Equilibrium Constant for MK-40 Sulfo Cation-Exchange Membranes from Conductometric Data <i>N. P. Gnusin, L. V. Karpenko, O. A. Demina, and N. P. Berezina</i>	1697
Effect of Solvophobic Interactions on the Molecular Sorption of Organic Substances on a Carboxylic Ionite from Water–Nonelectrolyte Binary Solutions <i>G. L. Starobinets, T. L. Yurkshovich, P. M. Bychkovskii, and F. N. Kaputskii</i>	1702
Concept of an Ideal Cascade for Liquid Extraction <i>V. P. Chizhkov and N. V. Sterkhov</i>	1708

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Calculation of β -Factors for Aqua- and Aminocomplexes of Lithium <i>A. V. Bochkarev</i>	1713
---	------

SHORT COMMUNICATIONS

Heat Capacity of Solid In_2Te_3 at 350–490 K <i>A. S. Malkova, A. E. Rodina, A. S. Pashinkin, V. N. Demin, and V. P. Zlomanov</i>	1717
--	------

Kinetics of Sorption of Potassium on Crystalline Tin Phosphate <i>G. I. Smirnov, A. A. Redchenko, and L. M. Dimova</i>	1719
Mechanism of “Structural Memory” for Crystallization <i>S. V. Amel’kin</i>	1721
Hydrogenation of Carbon Oxides on Ultrafine α -Iron Particles <i>N. B. Polyanskii, I. A. Kabanov, S. S. Berdonosov, Yu. M. Serov, and V. M. Gryaznov[†]</i>	1723

CHRONICLE

Vitalii Iosifovich Gol’danskii (1923–2001)	1725
Academician Vitalii Iosifovich Gol’danskii	1727
Vasilii Mikhailovich Glazov (1931–2000)	1728

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.284:536.722

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

© 2001 г. В. Н. Емельяненко, Г. Н. Роганов

Могилевский технологический институт

Поступила в редакцию 10.07.2000 г.

По молекулярным и спектральным данным в интервале 298.15–1000 К для идеально-газового состояния найдены значения термодинамических свойств 3-метилбутанона-2 и 3,3-диметилбутанона-2. Предложена методика оценки величин термодинамических свойств органических соединений при произвольных температурах в их широких интервалах, основанная на аддитивном определении коэффициентов их полиномиальной температурной зависимости. Получены значения аддитивных параметров для расчета свойств алканов и алифатических кетонов. Предложены полиномы для оценки величин свойств гексанона-2, гексанона-3, 3-метилпентанона-2, 4-метилпентанона-2 и 2-метилпентанона-3.

Термодинамические свойства большой группы алифатических кетонов при 298.15 К изучены в [1]. Сведения об их термодинамических характеристиках при других температурах, полученные методами статистической термодинамики для идеально-газового состояния, известны лишь для четырех простейших *n*-алканов C_3 – C_5 [2]. Для некоторых кетонов проведены измерения теплоемкости в конденсированных и газовой фазах.

В продолжение исследований термодинамики карбонильных соединений [3] в настоящей работе по молекулярным и спектральным данным в интервале 298.15–1000 К выполнены расчеты термодинамических свойств 3-метилбутанона-2 и 3,3-диметилбутанона-2. Предложена методика определения численных значений коэффициентов полиномов, описывающих температурную зависимость термодинамических свойств неисследованных соединений в широких интервалах температур, основанная на аддитивных подходах. Достоинство методики состоит в возможности оценки коэффициентов температурных полиномов по весьма ограниченной базе известных величин свойств, определенных для отдельных соединений ряда при различных произвольных температурах в мало пересекающихся их интервалах, ограниченных, например, выбранной температурной областью исследования или индивидуальными для каждого соединения пределами существования фаз.

Термодинамические свойства 3-метилбутанона-2 и 3,3-диметилбутанона-2. Совокупность частот фундаментальных колебаний кетонов сформирована нами на основе изучения экспериментальных колебательных спектров [4], расчета частот нормальных колебаний методом молеку-

лярной механики ММЗ и сопоставления со спектрами родственных соединений: 3-метилбутанол-2 – 2973(6), 2937(3), 2878, 1718, 1470(4), 1447(5), 1357(2), 1194, 1076(3), 967, 955(2), 886(2), 724, 590, 495(2), 357, 310, 273, 240, 213, 124, 36 cm^{-1} ; 3,3-диметилбутанон-2 – 2971(8), 2910(4), 1708, 1466(7), 1429(4), 1366, 1275, 1223, 1204, 1137, 1047, 977, 966(2), 939(3), 833, 664, 540, 528, 466, 370, 361, 351, 291, 278, 255, 244, 214, 144, 43 cm^{-1} . Конформационное состояние кетонов исследовалось методом ММЗ. 3-Метилбутанон-2 представлен четырьмя конформациями симметрии C_1 , попарно являющимися зеркально-изомерными, с двугранными углами O–C–N (связь C–N – в изопропиле), равными ± 124 и ± 141 град, считая от плоской трансoidalной формы. Первые два конформера на 5.65 кДж/моль устойчивее вторых. Произведения моментов инерции наиболее стабильных форм $I_A I_B I_C = 201.91 \times 10^{-115} g^3 cm^6$. 3,3-Диметилбутанон-2 существует в виде двух зеркально-изомерных энергетически равноценных форм симметрии C_1 с двугранным углом O–C–C = ± 19 град и $I_A I_B I_C = 433.73 \times 10^{-115} g^3 cm^6$. В расчетах термодинамических функций, представленных в табл. 1, учтено смешение стереоизомерных форм. Полученные величины энтропий 3-метил- и 3,3-диметилбутанона-2 при 298.15 К удвоительно согласуются с их экспериментальными значениями (369.6 и 383.5 Дж/(моль К) соответственно), найденными пересчетом жидкофазных значений [5, 6] на газ с использованием энтальпий испарения и давлений насыщенного пара из [7]. Значения $\Delta_f H_m^\circ$ (газ, 298.15 К) определены в [8].

Аддитивная оценка температурной зависимости свойств. В [9] описан способ прогноза свойств

Таблица 1. Термодинамические свойства 3-метилбутанона-2 и 3,3-диметилбутанона-2 в идеально-газовом состоянии

T, K	C_p°	S_m°	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	Φ_m°	$\Delta_f H_m^\circ$	$\Delta_f G_m^\circ$
3-Метилбутанон-2						
298.15	126.01	366.51	78.62	287.89	-262.57	-138.05
300	126.59	367.29	78.92	288.37	-262.69	-137.27
400	157.42	407.97	94.72	313.25	-269.60	-94.39
500	185.54	446.18	110.13	336.05	-275.20	-49.92
600	209.94	482.22	124.78	357.44	-279.52	-4.44
700	230.90	516.20	138.48	377.72	-282.63	41.67
800	248.95	548.24	151.19	397.05	-284.65	88.45
900	264.52	578.48	162.94	415.54	-285.70	134.82
1000	277.97	607.07	173.79	433.28	-285.92	181.57
3,3-Диметилбутанон-2						
298.15	147.55	384.56	88.13	296.43	-290.67	-130.89
300	148.26	385.47	88.50	296.97	-290.81	-129.89
400	186.03	433.35	108.20	325.15	-299.14	-74.95
500	220.34	478.63	127.27	351.36	-305.81	-18.10
600	249.98	521.49	145.32	376.17	-310.87	39.94
700	275.33	561.98	162.13	399.85	-314.47	98.71
800	297.10	600.20	177.67	422.53	-316.73	158.71
900	315.85	636.30	192.01	444.29	-317.82	217.32
1000	332.02	670.44	205.22	465.22	-317.89	276.79

Примечание. Величины $\Delta_f H_m^\circ$ и $\Delta_f G_m^\circ$ в кДж/моль, остальные функции в Дж/(моль К).

соединений при различных температурах, проиллюстрированный оценками жидкофазных теплоемкостей, с использованием аддитивных параметров, определяемых из уравнений их температурной зависимости. Нами предложена альтернативная методика, в которой величины свойств в широких температурных интервалах находятся из температурных полиномов этих свойств (численные значения коэффициентов определяются аддитивными методами). Принципы и возможности методики показаны в расчетах различных термодинамических свойств алканов и алифатических кетонов. Для нахождения значений коэффициентов температурных полиномов использована простая аддитивная методика, предложенная ранее для алканов [10] и адаптированная для расчета свойств кетонов [3]. Расчетная схема включает в себя четыре инкремента последовательной замены водородных атомов в n -алкане на метильные группы $\Delta_f^i(\text{CH}_3)$, на карбонильный кислород $\Delta_f(=\text{O})$ и два параметра аддитивного учета 1,4-внутримолекулярных взаимодействий внедряемых углеродов и кислорода с атомами углеродного скелета молекулы $\beta(\text{C}, \text{C})$ и $\beta(\text{C}, =\text{O})$. Тогда уравнение за-

висимости свойства P от температуры, выражаемое полиномом типа $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_jx^j$ будет иметь вид:

$$P(T) = \sum_{a=0}^j \left[\text{Alk}_a + \sum_{i=1}^3 n^i \Delta_f^i(\text{CH}_3) + \Delta_f(=\text{O}) + m\beta_a(\text{C}, \text{C}) + k\beta_a(\text{C}, =\text{O}) \right] T^a,$$

где Δ_f^i – парциальный вклад внедряемой группы в соответствующий коэффициент полинома; $i = 1, 2, 3$ – первичность, вторичность, третичность атома углерода, у которого происходит замещение; n^i , m , k – соответственно числа инкрементов и параметров 1,4-взаимодействий каждого вида; Alk_a – вклад n -алкана в величину соответствующего коэффициента полинома; для полинома степени j значение $a = 0, 1, 2, 3 \dots j$.

Предварительные расчеты с использованием полиномов различных типов и степеней показали, что температурные изменения свойств алканов и кетонов в газовой фазе достаточно точно

Таблица 2. Величины вкладов *n*-алканов и аддитивных параметров для расчета коэффициентов полиномов температурной зависимости различных свойств алканов и алифатических кетонов в идеально-газовом состоянии и теплоемкости в жидкой фазе

Параметр	Коэффициенты полинома $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$				Параметр	Коэффициенты полинома $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$			
	a_0	$a_1 \times 10^2$	$a_2 \times 10^4$	$a_3 \times 10^8$		a_0	$a_1 \times 10^2$	$a_2 \times 10^4$	$a_3 \times 10^8$
	Изобарная теплоемкость, C_p°					Приведенная энергия Гиббса, Φ_m°			
<i>n</i> -Бутан	0.0015	36.200	-1.400	8.000	<i>n</i> -Бутан	-197.150	-27.000	1.105	-3.310
<i>n</i> -Пентан	-0.209	46.100	-2.030	2.360	<i>n</i> -Пентан	-202.892	-33.584	1.475	-4.540
<i>n</i> -Гексан	-4.399	57.000	-2.750	4.000	<i>n</i> -Гексан	-211.431	-40.142	1.802	-5.690
$\Delta p^1(\text{CH}_3)$	0.622	9.509	-0.535	0.954	$\Delta p^1(\text{CH}_3)$	-6.245	-7.200	0.461	-1.710
$\Delta p^2(\text{CH}_3)$	0.843	8.159	-0.129	-1.283	$\Delta p^2(\text{CH}_3)$	-19.384	-3.230	0.085	-0.500
$\Delta p^3(\text{CH}_3)$	-10.392	12.061	-0.553	0.172	$\Delta p^3(\text{CH}_3)$	-17.614	-3.133	0.051	-0.410
$\Delta p(=\text{O})$	23.401	-6.533	-0.225	-0.112	$\Delta p(=\text{O})$	-15.506	-3.501	0.482	-1.890
$\beta(\text{C}, \text{C})$	-3.526	1.176	-0.168	0.746	$\beta(\text{C}, \text{C})$	-1.789	0.928	-0.175	0.850
$\beta(\text{C}, =\text{O})$	1.370	0.044	-0.004	0.225	$\beta(\text{C}, =\text{O})$	2.723	0.092	-0.057	0.370
	Абсолютная энтропия, S_m°					Жидкофазная теплоемкость, C_p			
<i>n</i> -Бутан	231.650	36.200	-0.615	-0.187	<i>n</i> -Бутан	85.199	10.606	3.310	-
<i>n</i> -Пентан	245.190	45.181	-0.878	0.132	<i>n</i> -Пентан	118.217	0.462	5.923	-
<i>n</i> -Гексан	260.800	54.272	-1.125	0.454	<i>n</i> -Гексан	144.504	0.786	6.147	-
$\Delta p^1(\text{CH}_3)$	15.532	9.432	-0.339	0.745	$\Delta p^1(\text{CH}_3)$	60.370	-21.312	2.942	-
$\Delta p^2(\text{CH}_3)$	13.063	9.349	-0.348	1.029	$\Delta p^2(\text{CH}_3)$	8.498	7.879	-1.211	-
$\Delta p^3(\text{CH}_3)$	9.743	10.035	-0.368	1.099	$\Delta p^3(\text{CH}_3)$	-13.232	24.155	-4.199	-
$\Delta p(=\text{O})$	12.814	7.366	-1.165	4.730	$\Delta p(=\text{O})$	81.707	-27.964	1.224	-
$\beta(\text{C}, \text{C})$	0.155	-0.844	0.172	-0.886	$\beta(\text{C}, \text{C})$	10.017	-9.046	1.907	-
$\beta(\text{C}, =\text{O})$	-0.398	-0.781	0.165	-0.746	$\beta(\text{C}, =\text{O})$	-11.4875	5.852	-0.341	-
	Приведенная энтальпия $(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$								
<i>n</i> -Бутан	34.500	9.200	0.490	-3.500					
<i>n</i> -Пентан	42.298	11.597	0.597	-4.406					
<i>n</i> -Гексан	49.369	14.130	0.677	-5.233					
$\Delta p^1(\text{CH}_3)$	9.285	2.229	0.121	-0.961					
$\Delta p^2(\text{CH}_3)$	-6.321	6.120	-0.262	0.526					
$\Delta p^3(\text{CH}_3)$	-7.869	6.902	-0.318	0.689					
$\Delta p(=\text{O})$	-2.292	3.865	-0.683	2.836					
$\beta(\text{C}, \text{C})$	-1.635	0.084	-0.003	-0.037					
$\beta(\text{C}, =\text{O})$	2.325	-0.873	0.107	-0.381					

описываются полиномами третьей степени типа $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$. Так, средняя и максимальная погрешности аппроксимации теплоемкости составили 0.07 и 0.94 Дж/(моль К) или 0.03% и 0.37% соответственно. Исходной базой для нахождения значений аддитивных параметров расчета коэффициентов полиномов служили известные значения термодинамических свойств в интервале 298.15–1000 К алканов различной степени разветвления и кетонов, полученные в их определениях по молекулярным и спектральным дан-

ными ([2] и данная работа). Для определения величин параметров по каждому свойству составлялась система расчетных уравнений, охватывающая все температурные точки для всех принятых в рассмотрение веществ, которая решалась затем методом наименьших квадратов. Численные значения вкладов *n*-алканов и параметров по различным свойствам приведены в табл. 2.

Средняя точность воспроизведения исходных значений свойств расчетом их по данным табл. 2 находится на уровне: $C_p^\circ - \pm 0.72$; $S_m^\circ - \pm 0.97$;

Таблица 3. Коэффициенты полиномов типа $y = a_0 + a_1 \times 10^{-2}T - a_2 \times 10^{-4}T^2 + a_3 \times 10^{-8}T^3$

y	a_0	a_1	a_2	a_3
Гексанон-2				
C_p° (г)	20.372	50.511	2.529	4.113
S_m° (г)	273.216	60.857	2.125	4.438
Φ_m° (г)	224.214	43.551	2.227	7.210
C_p (ж)	214.724	-21.326	-7.030	
Гексанон-3				
C_p° (г)	21.742	50.555	2.533	4.338
S_m° (г)	272.818	60.076	1.960	3.629
Φ_m° (г)	221.491	43.459	2.169	6.840
C_p (ж)	203.236	-15.475	-6.689	
3-Метилпентанон-2				
C_p° (г)	19.723	50.166	2.278	2.907
S_m° (г)	270.581	58.646	1.712	2.727
Φ_m° (г)	235.914	42.336	1.578	3.490
C_p (ж)	205.483	-26.013	-9.067	
4-Метилпентанон-2				
C_p° (г)	21.879	48.946	2.106	1.936
S_m° (г)	270.824	60.271	2.049	4.259
Φ_m° (г)	236.848	39.295	1.809	4.710
C_p (ж)	206.952	-22.818	-7.501	
2-Метилпентанон-3				
C_p° (г)	24.619	49.034	2.114	2.386
S_m° (г)	270.028	58.709	1.719	2.767
Φ_m° (г)	231.402	39.111	1.695	3.970
C_p (ж)	183.977	-11.115	-6.819	

Примечание. Принципы, заложенные в методику, не ограничивают возможностей расчета свойств соединений других классов и использования иных полуэмпирических подходов.

$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T - \pm 0.37$; $\Phi_m^\circ - \pm 0.80$ Дж/(моль К). Среднее отклонение расчетных величин газовой теплоемкости от известных 30-ти экспериментальных ее определений для различных кетонов [11] составила ± 0.61 Дж/(моль К). Найдены значения аддитивных параметров для оценки значений

теплоемкости жидких алканов и кетонов при произвольных температурах (табл. 2). Исходные экспериментальные значения изобарных теплоемкостей в жидкой фазе [12], полученные для различных веществ при неодинаковых температурах и в лишь частично совпадающих температурных интервалах, воспроизводятся расчетом с использованием полинома второй степени со средней погрешностью ± 0.36 Дж/(моль К). Измерения теплоемкости известны для девяти жидких кетонов [12]. В совокупности они охватывают температурную область 150–380 К, хотя общий пресекающийся для всех соединений интервал $\Delta T = 12$ К. В отличие от традиционных способов определения численных значений аддитивных параметров предложенная методика позволяет задействовать все экспериментальные данные. Это существенно повышает надежность аддитивных параметров и расширяет температурный интервал для расчета свойств.

В табл. 3 приводятся полученные по данным табл. 2 полиномы для прогнозной оценки термодинамических свойств некоторых мало изученных кетонов в широком интервале температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pedley I.B., Naylor R.D., Kirby S.P.* Thermochemical Data of Organic Compounds: Second Ed. L.; N.Y.: Chartman and Hall, 1986.
2. *Frenkel M., Kabo G., Marsh K. et al.* Thermodynamics of Organic Compounds in The Gas State. TRC, College Station, Texas USA. 1994. V. 1–2.
3. *Емельяненко В.Н., Роганов Г.Н.* Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 204.
4. Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds. National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba, Ibaraki, Japan.
5. *Andon R.J.L., Counsell J.F., Martin J.F.* // J. Chem. Soc. (A). 1968. P. 1895.
6. *Andon R.J.L., Counsell J.F., Lees E.B., Martin J.F.* // Ibid. 1970. P. 833.
7. *Ambrose D., Ellender J.H., Lees E.B. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. № 5. P. 453.
8. *Harrop D., Head A.J., Lewis G.B.* // Ibid. 1970. V. 2. № 2. P. 203.
9. *Говин О.В., Кабо Г.Я.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1964.
10. *Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л.* Термодинамика и равновесия изомеров. Минск: Университетское, 1986. С. 224.
11. TRC Thermodynamic tables-non-hydrocarbons. Thermodynamic Research Center. The Texas A&M University System, College Station, 1991.
12. *Васильев И.А., Петров В.М.* Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений. Л.: Химия, 1984. 240 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.12

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ИОННЫЕ АССОЦИАТЫ В ПАРАХ НАД ХЛОРИДОМ РУБИДИЯ

© 2001 г. В. Б. Моталов, А. М. Погребной, Л. С. Кудин

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 25.07.2000 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучен состав насыщенного пара над хлоридом рубидия в интервале 741–1008 К. Нейтральные компоненты представлены мономерными молекулами RbCl и молекулярными ассоциатами $(\text{RbCl})_n$, где $n = 2-4$. Определены парциальные давления компонентов пара и по методике II и III законов термодинамики рассчитаны энтальпии сублимации ($\Delta_s H^\circ(298 \text{ К})$, кДж/моль) в виде мономерных RbCl (206 ± 8), димерных Rb_2Cl_2 (248 ± 8), тримерных Rb_3Cl_3 (298 ± 15) и тетрамерных Rb_4Cl_4 (292 ± 35) молекул. Ионные компоненты пара представлены атомарными ионами Rb^+ и ионными ассоциатами $\text{Rb}^+(\text{RbCl})_n$ ($n = 1-4$). Измерены константы равновесия гетерогенных ионно-молекулярных реакций и по II и III законам определены их энтальпии. На основе энтальпий сублимации и энтальпий ионно-молекулярных реакций рассчитаны энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ(298 \text{ К})$, кДж/моль) молекулярных и ионных ассоциатов: Rb_2Cl_2 (-622 ± 8), Rb_3Cl_3 (-1008 ± 15), Rb_4Cl_4 (-1449 ± 35), Rb_2Cl^+ (93 ± 5), Rb_3Cl_2^+ (-268 ± 25), Rb_4Cl_3^+ (-662 ± 40), Rb_5Cl_4^+ (-1078 ± 50).

Проведенные ранее масс-спектрометрические исследования хлоридов щелочных металлов [1–4] указывают на присутствие в насыщенных парах молекулярных ассоциатов вплоть до тримерных молекул Rb_3Cl_3 . Однако акцент в упомянутых работах сделан на определении термодинамических характеристик для мономерных и, в меньшей степени, для димерных молекул. Экспериментальные данные о существовании ионных $\text{Rb}^+(\text{RbCl})_n$ ($n = 1, 2$) ассоциатов ограничены единственной работой [5].

В настоящей работе приводятся результаты исследования нейтральной и ионной составляющих насыщенного пара над хлоридом рубидия с целью определения состава, парциальных давлений компонентов пара и термодинамических характеристик молекулярных и ионных ассоциатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на магнитном масс-спектрометре секторного типа МИ-1201 ($\angle 90^\circ$, 200 мм), переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований. Комбинированный источник ионов, работающий в режимах электронного удара (ЭУ) и термической эмиссии (ТЭ), позволял в одном эксперименте исследовать как нейтральные, так и заряженные компоненты пара. Подробно методика эксперимента изложена в [6].

Испарение препарата¹ производилось из молибденовой эффузионной ячейки с отношением

¹ Хлорид рубидия чистоты 99.99% был любезно предоставлен проф. М. Миллером (Институт неорганической химии и металлургии редких элементов Вроцлавского технологического университета, Польша).

площади поперечного сечения ячейки к площади эффузионного отверстия (0.28 мм^2), равным ~ 400 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нейтральные компоненты пара. В насыщенном паре над хлоридом рубидия в масс-спектре ЭУ в интервале температур 814–1006 К зарегистрированы ионы Rb^+ (100), RbCl^+ (13.0), Rb_2Cl^+ (33.3), Rb_3Cl_2^+ (0.2), Rb_4Cl_3^+ (0.01). В скобках указаны относительные интенсивности ионных токов (пересчитаны на суммы изотопных разновидностей), соответствующие 979 К и энергии ионизирующих электронов 30 эВ.

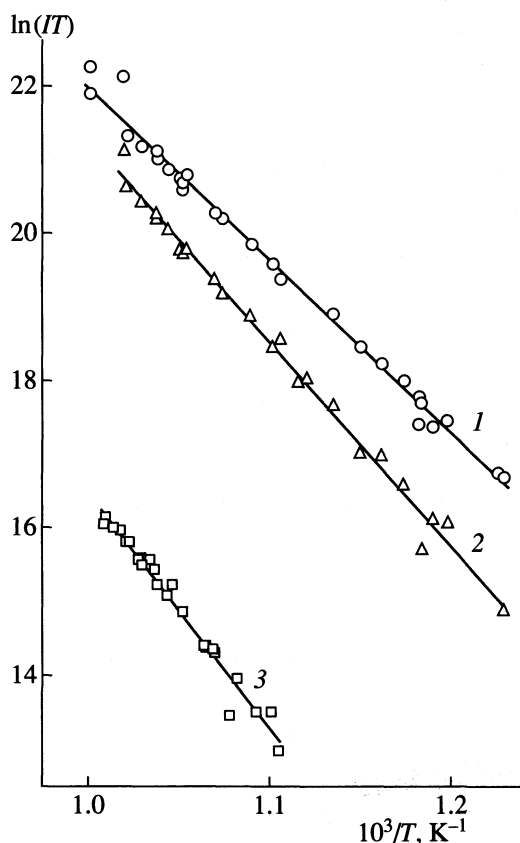
На основании анализа наклонов температурных зависимостей ионных токов

$$\ln(IT) = A - 10^3 B/T \quad (1)$$

(рисунок, табл. 1) сделан вывод о том, что молекулярными предшественниками ионов Rb^+ являются мономерные молекулы RbCl, а ионы Rb_2Cl^+ , Rb_3Cl_2^+ , Rb_4Cl_3^+ образуются в результате диссоциативной ионизации соответственно димерных

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (1)

Ион	A	B
Rb^+	45.42 ± 0.97	23.44 ± 0.88
Rb_2Cl^+	48.92 ± 1.24	27.63 ± 1.12
Rb_3Cl_2^+	48.43 ± 2.23	31.94 ± 2.13



Температурные зависимости ионных токов, описываемые уравнением (1), коэффициенты которого приведены в табл. 1. 1 – Rb^+ , 2 – Rb_2Cl^+ , 3 – Rb_3Cl_2^+ .

Rb_2Cl_2 , тримерных Rb_3Cl_3 и тетрамерных Rb_4Cl_4 молекул. По аналогии с работами [1, 3] предположено, что ионы RbCl^+ образуются из мономерных молекул.

Парциальные давления ассоциированных газообразных молекул (p) определены по стандартной масс-спектрометрической методике с использованием соотношения

$$p = \frac{KT}{\sigma} \sum_i \frac{I_i}{\gamma_i a_i},$$

где K – константа чувствительности прибора; T – температура ячейки; σ – полное сечение ионизации соответствующей молекулы, рассчитанное на основе сечений ионизации атомов σ_i по выражению $\sigma = 0.75 \sum \sigma_i$, [7]; $\sum I_i/a_i\gamma_i$ – полный ионный ток всех типов ионов, образующихся из данной молекулы; γ – коэффициент ионно-электронной эмиссии (принято $\gamma \sim M^{-1/2}$ [8], M – молекулярная масса иона), a_i – природная распространенность i -го изотопа.

Константа чувствительности K определена по давлению пара мономерных молекул RbCl , реко-

мендованному в справочнике [7]. Рассчитанная из наклона температурной зависимости ионного тока Rb^+ энтальпия сублимации $\Delta_s H^\circ(298 \text{ K})$ хлорида рубидия в виде мономерных молекул, равная 206 ± 8 кДж/моль, не противоречит принятому в [7] значению 212 ± 4 кДж/моль, что позволяет говорить о корректности проведенной калибровки прибора и надежности полученных парциальных давлений для ассоциированных молекул. Интересно отметить, что небольшая часть измерений выполнена в диапазоне давлений, превышающих предел молекулярного режима истечения газа (10^{-4} атм.). Однако, как видно из рисунка, существенного отклонения от линейной зависимости $\ln(IT) = f(1/T)$ не наблюдается.

Температурные зависимости парциальных давлений (p_i , атм.) димерных и тримерных молекул аппроксимированы уравнениями:

$$\ln p(\text{Rb}_2\text{Cl}_2) = -(27.72 \pm 0.96) \times 10^3/T + (18.38 \pm 1.29), \quad 814\text{--}981 \text{ K};$$

$$\ln p(\text{Rb}_3\text{Cl}_3) = -(32.48 \pm 1.80) \times 10^3/T + (19.38 \pm 0.74), \quad 905\text{--}991 \text{ K}.$$

Со знаком “ \pm ” приведена общая погрешность, учитывающая систематические погрешности в константе чувствительности прибора, в сечениях ионизации молекул, в температуре и погрешность воспроизводимости интенсивностей ионных токов (в среднем 10–15%).

Энтальпии сублимации хлорида рубидия в виде димерных и тримерных молекул определены по методике II и III законов термодинамики. Энтальпия сублимации в виде тетрамерных молекул рассчитана по III закону. Исходные экспериментальные данные и результаты их обработки приведены в табл. 2, 3. Для вычислений использованы термодинамические функции газообразных молекул Rb_3Cl_3 и Rb_4Cl_4 , рассчитанные в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” (ЖРГО) на основании рекомендованных в [9] равновесных конфигураций и величин межъядерных расстояний и оцененных нами частот колебаний (табл. 4). Функции газообразных молекул Rb_2Cl_2 и хлорида рубидия в конденсированном состоянии взяты из [7].

Как видно из табл. 3, полученные энтальпии сублимации в виде димерных молекул находятся в соответствии с литературными данными [2, 3]. Энтальпии сублимации хлорида рубидия в виде тримерных и тетрамерных молекул определены в данной работе впервые.

Ионные компоненты пара. В масс-спектре ТЭ в интервале 741–1008 К зарегистрированы положительные ионы Rb^+ (66.4), Rb_2Cl^+ (100), Rb_3Cl_2^+ (0.6), Rb_4Cl_3^+ (0.01), Rb_5Cl_4^+ (0.001) с относитель-

Таблица 2. Экспериментальные данные (T , К; $\ln p$ [атм]), приведенные энергии Гиббса ($\Delta_s \Phi^\circ(T)$ Дж/(моль К)) и результаты расчета по III закону термодинамики энтальпий сублимации (кДж/моль) хлорида рубидия в виде ассоциированных молекул

№	T , К	$-\ln p$	$\Delta_s \Phi^\circ(T)$	$\Delta_s H^\circ(0 \text{ K})$	№	T , К	$-\ln p$	$\Delta_s \Phi^\circ(T)$	$\Delta_s H^\circ(0 \text{ K})$
$2[\text{RbCl}] = \text{Rb}_2\text{Cl}_2$									
1	981	9.62	174.24	249.4	13	840	14.62	177.92	251.7
2	963	10.53	174.69	252.7	14	870	13.72	177.13	253.3
3	964	10.48	174.67	252.4	15	892	12.69	176.53	251.7
4	952	10.96	174.98	253.3	16	907	12.28	176.13	252.5
5	931	11.55	175.52	252.8	17	935	11.37	175.43	252.3
6	917	11.87	175.88	251.8	18	957	10.70	174.84	252.5
7	904	12.18	176.21	250.9	19	972	10.30	174.47	252.8
8	881	13.07	176.83	251.5	20	979	10.10	174.29	252.9
9	861	13.75	177.37	251.1	21	845	15.03	177.81	255.7
10	852	14.14	177.62	251.4	22	897	12.75	176.42	253.3
11	835	14.65	178.07	250.4	23	951	11.01	175.01	253.5
12	813	15.84	178.66	252.5	24	948	10.97	175.07	252.5
среднее $\Delta_s H^\circ(0 \text{ K}) = 252.1$; $\Delta_s H^\circ(298 \text{ K}) = 248.6$									
$3[\text{RbCl}] = \text{Rb}_3\text{Cl}_3$									
1	963	15.91	190.26	310.8	14	928	17.66	191.38	313.8
2	907	17.62	192.02	307.2	15	938	16.73	191.02	310.1
3	935	16.82	191.17	309.3	16	940	16.71	191.00	310.1
4	957	16.06	190.45	310.2	17	951	16.28	190.66	310.0
5	972	15.55	190.00	310.3	18	958	16.04	190.43	310.2
6	979	15.34	189.78	310.7	19	973	15.57	189.96	310.8
7	990	14.98	189.44	310.9	20	991	15.09	189.40	312.1
8	982	15.16	189.68	310.1	21	986	15.13	189.55	311.1
9	977	15.34	189.83	310.2	22	971	15.64	190.04	310.7
10	967	15.56	190.15	309.0	23	935	16.75	191.15	309.0
11	964	15.69	190.24	309.2	24	924	17.17	191.49	308.9
12	955	15.90	190.53	308.2	25	915	17.62	191.79	309.4
13	939	16.71	191.02	310.0	26	905	18.14	192.10	310.3
среднее $\Delta_s H^\circ(0 \text{ K}) = 309.8$; $\Delta_s H^\circ(298 \text{ K}) = 305.7$									
$4[\text{RbCl}] = \text{Rb}_4\text{Cl}_4$									
1	979	18.22	152.57	297.8	3	999	17.57	151.59	297.5
2	1005	17.42	150.85	297.1	4	1006	17.82	150.68	300.6
среднее $\Delta_s H^\circ(0 \text{ K}) = 298.2$; $\Delta_s H^\circ(298 \text{ K}) = 292.1$									

ными интенсивностями ионных токов, указанными в скобках (915 К). В отличие от работы [5], авторы которой проводили исследования при более низких температурах, впервые зарегистрированы ионы Rb_4Cl_3^+ и Rb_5Cl_4^+ . Отрицательных ионов в исследованном интервале температур не обнаружено.

С целью определения энтальпий образования зарегистрированных ионов изучены гетерофазные ионно-молекулярные равновесия, приведен-

ные в табл. 5. На основании измеренных в режиме ТЭ интенсивностей ионных токов рассчитаны константы равновесия реакций (1)–(10) и по II и III законам определены их энтальпии (табл. 5, 6). Необходимые для вычислений термодинамические функции ионов Rb_2Cl^+ , Rb_3Cl_2^+ рассчитаны в приближении ЖРГО (табл. 4) исходя из рекомендованных в [10] молекулярных параметров. Термодинамические функции ионов Rb_4Cl_3^+ и Rb_5Cl_4^+

Таблица 3. Энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль К)) сублимации хлорида рубидия в виде ассоциированных молекул (N – число измерений)

T, K	N	T_{cp}	$\Delta_s H^\circ(T_{cp})$	$\Delta_s S^\circ(T_{cp})$	$\Delta_s H^\circ(298 K)$	$\Delta_s H^\circ(298 K)$	$\Delta_s S^\circ(T_{cp})$
$2[RbCl] = Rb_2Cl_2$							
814–981	24	908	230 ± 10	151 ± 11	248 ± 10	249 ± 13	152 ± 13
			$\Delta_s H^\circ(298 K) = (248 \pm 8)$				
		880	236.4 [2]		253.4		
		822	222.6 [3]		237.6		
$3[RbCl] = Rb_3Cl_3$							
905–991	26	953	266 ± 18	144 ± 19	290 ± 18	306 ± 25	161 ± 25
			$\Delta_s H^\circ(298 K) = (298 \pm 15)$				
$4[RbCl] = Rb_4Cl_4$							
979–1006	4					292 ± 35	

Примечание. T_{cp} – среднегармоническая температура. Для II закона со знаком “±” приведена статистическая погрешность, соответствующая 95% доверительному интервалу. Для III закона со знаком “±” приведена предельная погрешность, учитывающая систематические погрешности в температуре, в давлениях, в функциях приведенной энергии Гиббса и статистическую погрешность, соответствующую 95% доверительному интервалу. Пересчет величины $\Delta_s H^\circ(T_{cp})$ авторов [2, 3], к 298 К выполнен нами с использованием принятых в [7] функций $H(T) - H(0)$. Рекомендованная величина $\Delta_s H^\circ(298 K)$ дана в скобках.

Таблица 4. Термодинамические функции $-(G^\circ(T) - H^\circ(0))/T$ (I), Дж/(моль К) и $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (II), кДж/моль

T, K	I		II		I		II	
	Rb_3Cl_3		Rb_4Cl_4		$Rb_2Cl_2^+$		$Rb_3Cl_3^+$	
298.15	378.41	32.43	403.31	42.48	265.91	16.28		
800	493.89	98.61	557.52	133.36	322.38	47.36		
900	508.47	111.88	577.26	151.59	329.37	53.58		
1000	521.61	125.15	595.08	169.83	335.66	59.80		
1100	533.57	138.43	611.32	188.08	341.37	66.03		
	$Rb_3Cl_2^+$		$Rb_4Cl_3^+$		$Rb_5Cl_4^+$			
298.15	367.35	28.87		51.12		62.46		
800	468.21	84.78						
900	480.73	95.98	589.37	144.69	698.01	183.33		
1000	491.99	107.18	606.02	160.31	720.04	203.51		
1100	502.23	118.39						

Примечание. Статистический вес g основного электронного состояния молекул и ионов принят равным единице.

Rb_3Cl_3 : D_{3h} ; $r(Rb-Cl) = 0.309$ нм; $\angle(Cl-Rb-Cl) = 125^\circ$, $\angle(Rb-Cl-Rb) = 115^\circ$ [9]; частоты нормальных колебаний ν (cm^{-1}): 138, 90, 196, 86, 194(2), 135(2), 53(2), 45(2).

Rb_4Cl_4 : T_d ; $r(Rb-Cl) = 0.320$ нм [9]; ν (cm^{-1}): 171, 108, 165(3), 150(3), 60(3), 131(3), 125(2), 107(2).

Частоты колебаний в молекулах Rb_3Cl_3 и Rb_4Cl_4 оценены на основе ν в рядах молекул M_nX_n ($M = Li, Na, Cs$; $X = F, Cl, Br, I$; $n = 3, 4$) по методике, предложенной в [9].

$Rb_2Cl_2^+$: $D_{\infty h}$; $r(Rb-Cl) = 0.290$ нм; частоты колебаний: 103, 52(2), 237 [10].

$Rb_3Cl_2^+$: $D_{\infty h}$; $r_b(Rb-Cl) = 0.287$ нм (концевая связь); $r_l(Rb-Cl) = 0.295$ нм (мостиковая связь); частоты колебаний: 233, 64, 247, 119, 45(2), 19(2) [10].

Погрешности в функциях приведенной энергии Гиббса оценены по методике, предложенной в [7], и приняты равными: ± 13 (Rb_2Cl_2), ± 25 (Rb_3Cl_3), ± 35 (Rb_4Cl_4), ± 10 ($Rb_2Cl_2^+$), ± 25 ($Rb_3Cl_2^+$), ± 40 ($Rb_4Cl_3^+$), ± 50 ($Rb_5Cl_4^+$) Дж/(моль К).

Таблица 5. Энтальпии ионно-молекулярных реакций и энтальпии образования ионов (кДж/моль)

Реакция	$-\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$		$-\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$	
	II закон	III закон	II закон	III закон
$\text{Rb}_2\text{Cl}^+ = [\text{RbCl}] + \text{Rb}^+$ (1)	39 ± 3	38 ± 10	-94 ± 3	-93 ± 10
$\text{Rb}_3\text{Cl}_2^+ = 2[\text{RbCl}] + \text{Rb}^+$ (2)	133 ± 17	112 ± 25	247 ± 17	269 ± 25
$\text{Rb}_3\text{Cl}_2^+ = [\text{RbCl}] + \text{Rb}_2\text{Cl}^+$ (3)	82 ± 23	76 ± 25	259 ± 23	266 ± 27
$\text{Rb}_4\text{Cl}_3^+ = 3[\text{RbCl}] + \text{Rb}^+$ (4)	150 ± 13	151 ± 40	665 ± 13	644 ± 40
$\text{Rb}_4\text{Cl}_3^+ = 2[\text{RbCl}] + \text{Rb}_2\text{Cl}^+$ (5)	112 ± 50	117 ± 40	664 ± 50	660 ± 41
$\text{Rb}_4\text{Cl}_3^+ = [\text{RbCl}] + \text{Rb}_3\text{Cl}_2^+$ (6)	11 ± 23	41 ± 40	678 ± 27	663 ± 48
$\text{Rb}_5\text{Cl}_4^+ = 4[\text{RbCl}] + \text{Rb}^+$ (7)	176 ± 17	172 ± 50	1075 ± 17	1079 ± 50
$\text{Rb}_5\text{Cl}_4^+ = 3[\text{RbCl}] + \text{Rb}_2\text{Cl}^+$ (8)	121 ± 38	135 ± 50	1090 ± 38	1077 ± 51
$\text{Rb}_5\text{Cl}_4^+ = 2[\text{RbCl}] + \text{Rb}_3\text{Cl}_2^+$ (9)	62 ± 40	61 ± 50	1062 ± 43	1078 ± 56
$\text{Rb}_5\text{Cl}_4^+ = [\text{RbCl}] + \text{Rb}_4\text{Cl}_3^+$ (10)	39 ± 17	20 ± 50	1065 ± 21	1078 ± 64

Примечание. Величины $-\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ относятся к ионам левой части равенства. Для $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ приведена статистическая погрешность, соответствующая 95%-ному доверительному интервалу (по II закону) и предельная погрешность, учитывающая систематические погрешности в функциях приведенной энергии Гиббса и статистическую погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интервалу (по III закону); для $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ приведена предельная погрешность, полученная по закону накопления ошибок.

Таблица 6. Экспериментальные данные для расчета энтальпий ионно-молекулярных реакций

Реакция	$\ln K^\circ (T, \text{ K})$					
(1)	-1.408 (896)	-1.461 (889)	-1.374 (867)	-1.367 (850)	-1.423 (836)	-1.353 (824)
	-0.990 (792)	-1.121 (771)	-0.878 (770)	-0.738 (755)	-0.802 (743)	-0.631 (741)
	-0.975 (794)	-1.291 (846)	-1.346 (893)	-1.436 (894)	-1.499 (892)	-1.638 (925)
	-1.689 (927)	-1.843 (950)	-1.893 (951)	-1.722 (948)	-1.768 (948)	-1.799 (949)
	-1.878 (948)	-1.776 (948)	-1.888 (959)	-1.899 (961)	-2.006 (981)	-1.990 (982)
(2)	2.898 (893)	3.039 (892)	2.495 (925)	2.388 (927)	1.936 (950)	1.924 (948)
	1.975 (948)	1.962 (949)	2.081 (498)	1.825 (959)	1.398 (981)	1.152 (997)
	1.069 (1008)	1.684 (996)				
(3)	5.622 (862)	5.469 (879)	4.837 (915)	5.170 (922)	4.491 (980)	4.755 (982)
	4.617 (973)	5.447 (947)	4.888 (990)	5.112 (995)	4.782 (914)	4.620 (924)
	4.295 (946)	4.320 (963)	3.873 (971)	3.588 (980)	3.602 (981)	3.468 (980)
	3.381 (988)	3.602 (974)	3.927 (955)	4.033 (947)	4.076 (931)	4.106 (912)
	5.014 (878)	5.083 (872)	3.841 (984)	4.256 (984)	3.749 (991)	3.653 (998)
	3.557 (1008)	4.552 (896)	4.534 (896)	4.645 (889)	5.126 (867)	4.620 (886)
	4.244 (893)	4.537 (894)	4.538 (892)	4.132 (925)	4.077 (927)	3.779 (950)
	3.725 (951)	3.646 (948)	3.743 (948)	3.761 (949)	3.802 (948)	3.857 (948)
	3.712 (959)	3.617 (961)	3.405 (981)	3.340 (982)	3.225 (996)	3.159 (997)
(4)	3.090 (1008)	3.131 (996)				
	6.411 (892)	5.862 (925)	5.380 (950)	5.368 (949)	5.426 (948)	5.225 (959)
(5)	4.769 (981)	4.739 (982)	4.597 (996)	4.587 (1008)		
	8.843 (862)	9.452 (879)	8.682 (915)	8.962 (922)	8.459 (980)	8.860 (982)
(5)	9.171 (947)	9.290 (990)	8.514 (914)	7.989 (924)	7.792 (946)	7.359 (963)
	7.189 (969)	7.094 (980)	7.011 (981)	6.843 (980)	6.607 (988)	6.905 (974)
	7.158 (955)	7.363 (947)	7.145 (912)	7.138 (984)	7.040 (991)	7.003 (998)
	6.890 (1008)	7.909 (892)	7.499 (925)	7.223 (950)	7.167 (949)	7.202 (948)
	7.113 (959)	6.775 (981)	6.729 (982)	6.689 (996)	6.608 (1008)	

Таблица 6. Окончание

Реакция	$\ln K^\circ (T, K)$					
(6)	3.221 (862)	3.983 (879)	3.845 (915)	3.793 (922)	3.968 (980)	4.104 (982)
	3.724 (947)	4.402 (990)	3.732 (914)	3.369 (924)	3.497 (946)	3.038 (963)
	3.507 (980)	3.409 (981)	3.375 (980)	3.226 (988)	3.303 (974)	3.231 (955)
	3.330 (947)	2.038 (912)	2.882 (984)	3.290 (991)	3.351 (998)	3.333 (1008)
	3.371 (892)	3.367 (925)	3.444 (950)	3.406 (949)	3.345 (948)	3.401 (959)
	2.271 (981)	3.389 (982)	3.464 (996)	3.518 (1008)		
(7)	8.146 (925)	7.710 (950)	7.012 (981)	6.796 (996)	6.651 (1008)	
(8)	9.635 (963)	9.450 (969)	9.481 (980)	9.115 (980)	8.780 (988)	9.007 (991)
	9.065 (998)	9.004 (1008)	9.783 (925)	9.553 (950)	9.019 (918)	8.888 (996)
	8.672 (1008)					
(9)	6.334 (922)	5.315 (963)	5.894 (980)	5.648 (980)	5.399 (988)	5.258 (991)
	5.412 (998)	5.447 (1008)	5.651 (925)	5.774 (950)	5.614 (981)	5.663 (996)
	5.582 (1008)					
(10)	2.541 (922)	2.277 (963)	2.261 (969)	2.387 (980)	2.273 (980)	2.173 (988)
	1.967 (911)	2.061 (998)	2.114 (1008)	2.284 (925)	2.330 (950)	2.243 (981)
	2.199 (966)	2.064 (1008)				

оценены экстраполяцией функций ионов в ряду Rb^+ , Rb_2Cl^+ , $Rb_3Cl_2^+$ с учетом характера изменения функций в ряду молекул $RbCl$, Rb_2Cl_2 , Rb_3Cl_3 , Rb_4Cl_4 . Термодинамические функции Rb^+ взяты из [7].

Как видно из табл. 5, полученные независимыми методами энтальпии ионно-молекулярных реакций согласуются в пределах указанных погрешностей.

Энтальпии образования газообразных молекул и ионов определены на основании принятых энтальпий сублимации, энтальпий ионно-молекулярных реакций и энтальпий образования $\Delta_f H^\circ(RbCl, \text{к}, 298 \text{ К}) = -435.22 \pm 0.16$ и $\Delta_f H^\circ(Rb^+, \text{г}, 298 \text{ К}) = 490.129 \pm 0.800$ кДж/моль [7]. Энтальпия образования димерных молекул согласуется со значением, приведенным в [7]. Энтальпии образования ионов, рассчитанные из энтальпий различных реакций (табл. 7), согласуются в пределах погрешностей. В качестве рекомендованных выбра-

Таблица 7. Энтальпии образования газообразных молекул и ионов, кДж/моль

Молекула	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ К})$	Ион	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ К})$
Rb_2Cl_2	-622 ± 8	Rb_2Cl^+	93 ± 5
	-615 ± 15 [7]		97 ± 10 [10],
			91 ± 13 [11]
Rb_3Cl_3	-1008 ± 15	$Rb_3Cl_2^+$	-268 ± 25
Rb_4Cl_4	-1449 ± 35	$Rb_4Cl_3^+$	-273 ± 30 [10],
			269 ± 29 [11]
		$Rb_5Cl_4^+$	-662 ± 40
		$Rb_5Cl_4^+$	-1078 ± 50

ны средние величины, полученные по III закону, в виду их лучшей согласованности. Энтальпии образования ионов Rb_2Cl^+ и $Rb_3Cl_2^+$ не противоречат литературным данным [10, 11]. Энтальпии образования нейтральных Rb_3Cl_3 , Rb_4Cl_4 и ионных $Rb_4Cl_3^+$, $Rb_5Cl_4^+$ ассоциатов получены впервые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berkowitz J., Chupka W.A. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 653.
2. Milne T.A., Klein H.M. // Ibid. 1960. V. 33. P. 1628.
3. Wagner V.K., Schäfer H. // Z. anorg. allg. Chem. 1979. V. 451. S. 57.
4. Emons H.-H., Horlbeck W., Kießling D. // Z. Chem. 1981. V. 21. № 1. S. 416.
5. Chupka W. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. P. 458.
6. Кузнецов А.Ю., Бутман М.Ф., Кудин Л.С. и др. // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 5. С. 731.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х томах. 3-е изд., перераб. и расшир. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
8. Gilles P.W., Conard B.R., Sheldon R.I., Bennet J.E. In: Thermodynamics of nuclear materials. IAEA. Vienna. 1975. V. 2. P. 499.
9. Ramondo F., Bencivenni L., Rossi V. // J. Mol. Struct. 1989. V. 192. P. 73.
10. Гусаров А.В. Равновесная ионизация в парах неорганических соединений и термодинамические свойства ионов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: ВНИЦПВ, 1986. 399 с.
11. Термические константы веществ. Справочное изд. Вып. 10 / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1981.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК (546.831'261+546.882'261):541.123.2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Zr–Nb–C

© 2001 г. С. В. Ремпель, А. И. Гусев

Институт химии твердого тела Российской академии наук, Уральское отделение, Екатеринбург

Поступила в редакцию 15.08.2000 г.

С использованием модели субрегулярных растворов в интервале температур от 300 до 3900 К рассчитана и построена равновесная фазовая диаграмма тройной системы Zr–Nb–C. Учтено атомно-вакансионное упорядочение нестехиометрических кубических карбидов ZrC_y и NbC_y . Показано, что при температуре выше 1210 К в тройной системе Zr–Nb–C карбиды ZrC_y и NbC_y обладают неограниченной взаимной растворимостью и образуют непрерывный ряд твердых растворов $(ZrC_y)_{1-x}(NbC_y)_x$ ($0.6 \leq y \leq 0.98$, $0.7 \leq y' \leq 1.0$, $0 \leq x \leq 1.0$). При температуре ниже 1200 К в равновесных условиях наблюдается разрыв смешиваемости твердых растворов ZrC_y – NbC_y и появляется область скрытого распада. Методами электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа, лазерного масс-анализа и рентгеновской дифракции обнаружено выделение карбида циркония на поверхности образцов отожженных твердых растворов $(ZrC_y)_{1-x}(NbC_y)_x$, экспериментально подтверждающее их распад при температуре ниже 1200 К.

Фазовые диаграммы тройных систем $M^{(II)}-M^{(III)}-C$, которые углерод образует с переходными металлами IV и V групп, или их частные разрезы изучали неоднократно [1–14]. Однако имеющиеся сведения ограничены, в основном, обсуждением фазовых равновесий при температуре от 1273 до 2273 К и взаимной растворимости монокарбидов $M^{(II)}C_y$ и $M^{(III)}C_y$, тогда как низкотемпературные фазовые равновесия и положение поверхности ликвидуса тройных систем до сих пор почти не изучены. Достаточно полная фазовая диаграмма построена для тройной системы Nb–Ta–C [9] с двумя переходными металлами V группы, но и она охватывает только интервал высоких температур от 1873 до 4258 К, тогда как равновесия при $T < 1800$ К не изучены. Между тем при $T < 1300$ К в углеродной подрешетке нестехиометрических карбидов происходят превращения беспорядок–порядок с образованием различных упорядоченных фаз [15]. Наряду с упорядочением в углеродной подрешетке превращения типа упорядочения или распада возможны и в металлической подрешетке твердых растворов $M^{(II)}C_y$ – $M^{(III)}C_y$.

Экспериментальные исследования фазовых равновесий в тройной системе Zr–Nb–C при 1973 [3] и 1773 К [4], а также теоретический анализ равновесий, возможных в этой системе при 1273 К [5], показали, что кубические карбиды циркония и ниобия с любым содержанием углерода образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Заметим, что кубический (со структурой B1) карбид ниобия NbC_y имеет область гомогенности $NbC_{0.70}$ – $NbC_{1.00}$, а карбид циркония ZrC_y имеет область гомогенности $ZrC_{0.60}$ – $ZrC_{0.98}$ [14]. Предположение об ограниченной взаимной растворимости карбидов ниобия и циркония при тем-

пературе ниже 1873 К высказано авторами [2]. В [6] определены температуры начала плавления сплавов, получены изотермические сечения поверхности солидуса системы Zr–Nb–C при содержании углерода от 0 до 68 ат. % и предложена схема пространственной диаграммы этой системы при $T > 1273$ К. Каких-либо экспериментальных данных по фазовым равновесиям в системах Zr–Nb–C или ZrC_y – NbC_y при температуре ниже 1273 К до 1999 года не было.

Однако из теоретических расчетов [12, 13, 16, 17] фазовой диаграммы псевдобинарной системы $ZrC_{1.0}$ – $NbC_{1.0}$, образованной карбидами стехиометрического состава, следует, что в равновесных условиях в этой системе при $T < 800$ К существует протяженная область распада. Авторы [16, 17] обнаружили, что после отжига гомогенных разбавленных твердых растворов $(ZrC_{0.98})_{1-x}(NbC_{1.00})_x$, содержащих 1 мол. % $ZrC_{0.98}$, на их поверхности выделяется карбид циркония; отжиг проводили при температуре 2300 К с медленным понижением температуры до 1000 К. Это служит экспериментальным подтверждением распада карбидных твердых растворов.

Структурное упорядочение изучали только в нестехиометрических карбидах NbC_y и ZrC_y [15, 18]. В частности, обнаружены моноклинная (пр. гр. $C2/m$) упорядоченная фаза Nb_6C_5 и упорядоченная фаза Zr_2C с кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) или тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) симметрией. Согласно экспериментальным данным [19, 20], упорядочение карбидов ниобия и циркония происходит при температуре ниже 1300 и 1170 К соответственно.

При создании многокомпонентных материалов с тугоплавкими карбидами важно знать равновесные фазовые диаграммы карбидообразующих систем как при высоких температурах, когда равновесие достигается довольно быстро, так и при низких температурах, когда диффузионная подвижность атомов мала и полное равновесие недостижимо. Экспериментально построить фазовую диаграмму системы Zr–Nb–C от низких до высоких температур пока не удалось. В связи с этим в данной работе впервые обсуждаются результаты расчета равновесной фазовой диаграммы тройной системы Zr–Nb–C с учетом упорядочения нестехиометрических кубических (со структурой типа B1) карбидов ZrC_y и NbC_y и скрытого твердофазного распада карбидных твердых растворов ZrC_y – NbC_y .

Ранее [13, 14] было показано, что системы с участием сильно нестехиометрических соединений плохо описываются моделью регулярных растворов. По этой причине для расчета фазовых диаграмм таких систем была предложена [10–14] модель субрегулярных растворов, учитывающая зависимость энергий взаимодействия в различных фазах от состава и температуры. Подробное описание этой модели можно найти в [14], а ее применение для расчета фазовых диаграмм тройных систем проиллюстрировано в [21, 22] на примере тройной системы Ti–B–C. Поэтому мы ограничимся кратким упоминанием основных особенностей модели и более подробно остановимся на деталях, которые важны для расчета области скрытого распада на фазовой диаграмме системы Zr–Nb–C.

При постоянном давлении энергию Гиббса j -й фазы в многокомпонентной системе можно записать в виде

$$\Delta G_j(\{x_i\}, T) = \sum_i x_i \Delta G_j(x_i = 1, T) + RT \sum_i x_i \ln x_i + G_j^e(\{x_i\}, T), \quad (1)$$

где x_i – концентрация i -го компонента в j -й фазе, $\Delta G_j(x_i = 1, T)$ – энергии Гиббса компонентов системы, $G_j^e(\{x_i\}, T)$ – избыточная энергия смешения Гиббса j -й фазы. Условия фазового равновесия инвариантны относительно добавления к энергии смешения Гиббса (второе и третье слагаемые в формуле (1)) любой линейной функции от состава, поэтому фазовые равновесия можно описывать соотношением энергий смешения Гиббса фаз, находящихся в равновесии.

В модели субрегулярных растворов степень отклонения системы от идеальности определяется величиной избыточной энергии смешения Гиббса $G_j^e = B_j(\{x_i\}, T) \prod x_i^{(j)}$, где $B_j(\{x_i\}, T)$ – энергия взаимодействия в j -й фазе, т.е. энергетический параметр, характеризующий взаимодействие компо-

нентов в j -й фазе и являющийся функцией состава и температуры. В модели регулярных растворов энергия взаимодействия $B_j = \text{const}$ не равна нулю и является постоянной, не зависящей от температуры и состава величиной.

Рассмотрим бинарную систему с концентрацией второго компонента в жидкой или твердой фазах, равной x ; согласно [10, 14] в системах на основе нестехиометрических соединений энергия взаимодействия $B_j(x) = B_{0j} + xB_{1j}$. Энергия взаимодействия жидкой фазы $B_1(x) = e_0 + e_p$ является суммой параметра электронного взаимодействия e_0 и параметра внутреннего давления e_p . Энергия взаимодействия твердой фазы включает в себя, помимо параметров e_0 и e_p , параметр электронного взаимодействия в твердой фазе e_1 и параметр упругих искажений кристаллической решетки e_2 , т.е. $B_s(x) = e_0 + e_p + e_1 + e_2$. Представив свободную энергию всех фаз системы в форме (1) с учетом явного вида энергий взаимодействия каждой фазы и решая известную систему уравнений, описывающих условия равновесия фаз, можно найти положение ликвидуса и солидуса для рассматриваемой системы. Формулы для расчета параметров e_0 , e_p , e_1 и e_2 приведены в [14, 21, 22].

В субрегулярном приближении избыточная энергия смешения Гиббса твердой фазы имеет вид $G_s^e = x(1-x)(B_{0s} + xB_{1s})$, а энергия смешения Гиббса твердой фазы $G_s(x)$ равна

$$G_s(x) = x(1-x)(B_{0s} + xB_{1s}) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (2)$$

Для теоретического анализа зависимости энергии Гиббса твердой фазы от величины параметров B_0 и B_1 более удобно представить выражение (2) следующим образом:

$$G_s^*(x) = x(1-x)(b_{0s} + xb_{1s}) + T_r[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (3)$$

где $G_s^*(x) = G_s(x)/RT^*$, $b_{0s} = B_0/RT^*$, $b_{1s} = B_1/RT^*$ и $T_r = T/T^*$ – безразмерные величины.

В [16, 17] показано, что при достаточно высокой температуре ($T_r > 0.6$) кривая свободной энергии имеет один минимум, что соответствует однофазному состоянию бинарной системы, т.е. неограниченной взаимной растворимости компонентов. Появление на кривой $G_s^*(x)$ при $T_r < 0.6$ второго минимума означает, что в этой области температур гомогенный твердый раствор распадается на две отличающиеся по составу фазы. Условия равновесия фаз 1 и 2, на которые распадается твердый раствор, определяются системой уравнений

$$\partial G_1(x)/\partial x = 0, \quad \partial G_2(x)/\partial x = 0. \quad (4)$$

После преобразований системы (4) условия равновесия можно записать в виде

$$RT \ln(1 - x_1) + x_1^2(B_{0s} + x_1 B_{1s}) - x_1^2(1 - x_1)B_{1s} =$$

$$= RT \ln(1 - x_2) + x_2^2(B_{0s} + x_2 B_{1s}) - x_2^2(1 - x_2)B_{1s}, \quad (5)$$

$$RT \ln x_1 + (1 - x_1)^2(B_{0s} + x_1 B_{1s}) + x_1(1 - x_1)^2 B_{1s} =$$

$$= RT \ln x_2 + (1 - x_2)^2(B_{0s} + x_2 B_{1s}) + x_2(1 - x_2)^2 B_{1s}, \quad (6)$$

где x_1 и x_2 – содержание второго компонента в фазах 1 и 2, на которые распадается твердый раствор. Решение системы уравнений (5) и (6) дает положение границ области распада.

Условиями критической смешиваемости являются равенства нулю второй и третьей производных энергии Гиббса смешения по составу

$$\partial^2 G(x)/\partial x^2 = 0, \quad \partial^3 G(x)/\partial x^3 = 0, \quad (7)$$

откуда можно найти максимальную температуру распада твердого раствора, т.е. температуру разрыва смешиваемости $T_{\text{decomp}}^{\text{max}}$, выше которой компоненты образуют неограниченные твердые растворы, а ниже которой появляется область не смешиваемости. Эти же уравнения позволяют определить состав твердого раствора x_{max} , соответствующий вершине купола распада. Согласно [17], решение системы уравнений (7) с учетом формулы (2) дает

$$T_{\text{decomp}}^{\text{max}} = 6B_{1s}x_{\text{max}}^2(1 - x_{\text{max}})^2 / [(2x_{\text{max}} - 1)R], \quad (8)$$

$$x_{\text{max}} =$$

$$= \frac{1}{9} \{ 4 - (B_{0s}/B_{1s}) \pm [7 + (B_{0s}/B_{1s}) + (B_{0s}/B_{1s})^2]^{1/2} \}. \quad (9)$$

Физический смысл имеют только те решения уравнений (8) и (9), для которых $T_{\text{decomp}}^{\text{max}} \geq 0$ и $1 \geq x_{\text{max}} \geq 0$.

Расчеты поверхности ликвидуса системы Zr–Nb–C и скрытой области распада карбидных твердых растворов $ZrC_y\text{--}NbC_y$ выполнены с помощью модели субрегулярных растворов. Температурные зависимости параметров B_{0s} и B_{1s} энергий взаимнообмена твердой фазы нескольких псевдобинарных сечений $ZrC_y\text{--}NbC_y$ могут быть записаны в виде:

$$B_{0s} = b - 10^{-3}cT + 10^{-6}dT^2, \quad (10)$$

$$B_{1s} = b' - 10^{-3}c'T + 10^{-6}d'T^2, \quad (11)$$

соответственно. Параметры B_{0s} и B_{1s} , использованные для расчета области распада, приведены в таблице. Фазовая диаграмма двойной системы Zr–Nb построена с использованием экспериментальных [23–26] и теоретических [27–29] данных. Фазовые диаграммы систем Zr–C и Nb–C рассчитаны с учетом упорядочения нестехиометрических

карбидов ZrC_y и NbC_y методом функционала параметров порядка [14, 15, 30–32].

y	y'	B_{0s} (10)			B_{1s} (11)		
		b	c	d	b'	c'	d'
0.60	0.70	21.272	3.117	0.101	4.943	0.776	0.035
0.70	0.70	18.158	3.678	0.145	3.340	0.538	0.033
0.75	0.75	15.844	3.470	0.130	5.471	0.810	0.042
0.80	0.80	14.544	3.310	0.124	6.880	1.011	0.048
0.82	0.83	13.577	3.215	0.124	7.075	1.053	0.050
0.85	0.85	12.049	3.080	0.125	7.258	1.097	0.053
0.90	0.90	11.225	3.226	0.143	8.430	1.337	0.068
0.95	0.95	10.580	3.060	0.132	8.863	1.383	0.068
0.98	1.00	10.142	2.964	0.123	9.197	1.399	0.066

карбидов ZrC_y и NbC_y методом функционала параметров порядка [14, 15, 30–32].

Общий вид рассчитанной фазовой диаграммы системы Zr–Nb–C в интервале 300–3900 К приведен на рис. 1. На рис. 2 показана поверхность ликвидуса тройной системы Zr–Nb–C, разделенная на четыре поля кривыми двойных эвтектик, выходящими из инвариантных точек двойных систем. Каждое поле соответствует первоначальному выделению одной из следующих фаз: углерода C, кубической карбидной фазы MC_y ($M = Zr_{1-x}Nb_x$), гексагональной карбидной фазы Nb_2C_y и объемноцентрированной кубической металлической фазы M ($M = Zr_{1-x}Nb_x$). Две кривые, выходящие из инвариантных точек системы Nb–C и соответствующие перитектической p_1 ($L + NbC_y \rightleftharpoons Nb_2C_y$) и эвтектической e_2 ($L \rightleftharpoons Nb + Nb_2C_y$) реакциям, соединяются с кривой, выходящей из инвариантной точки системы Zr–C и соответствующей эвтектической реакции e_4 ($L \rightleftharpoons \beta\text{-Zr} + ZrC_y$). Это приводит к эвтектической реакции E ($L \rightleftharpoons M + Nb_2C_y + MC_y$ ($M = Zr_{1-x}Nb_x$)) с температурой 2503 К (рис. 2); иначе говоря, в точке тройной эвтектики E в равновесии с расплавом L находится металлический твердый раствор $Zr_{1-x}Nb_x$, карбидный твердый раствор $Zr_{1-x}Nb_xC_y$ и низший гексагональный карбид ниобия Nb_2C_y . Кривая, выходящая из точки e_4 , проходит через минимум с температурой 1995 К, расположенной вблизи азеотропного минимума ($T = 2013$ К) кривой ликвидуса двойной системы Zr–Nb, а затем через слабый максимум с $T = 2520$ К, расположенный вблизи эвтектического состава \bar{E} (рис. 2).

На рис. 3 показаны политемпературные псевдобинарные сечения $ZrC_{0.60}\text{--}NbC_{0.70}$, $ZrC_{0.82}\text{--}NbC_{0.83}$ и $ZrC_{0.98}\text{--}NbC_{1.00}$ тройной системы Zr–Nb–C. Второе сечение проходит через конгруэнтно плавящиеся карбиды $ZrC_{0.82}$ и $NbC_{0.83}$, первое и третье сечения ограничивают область гомогенности кубичес-

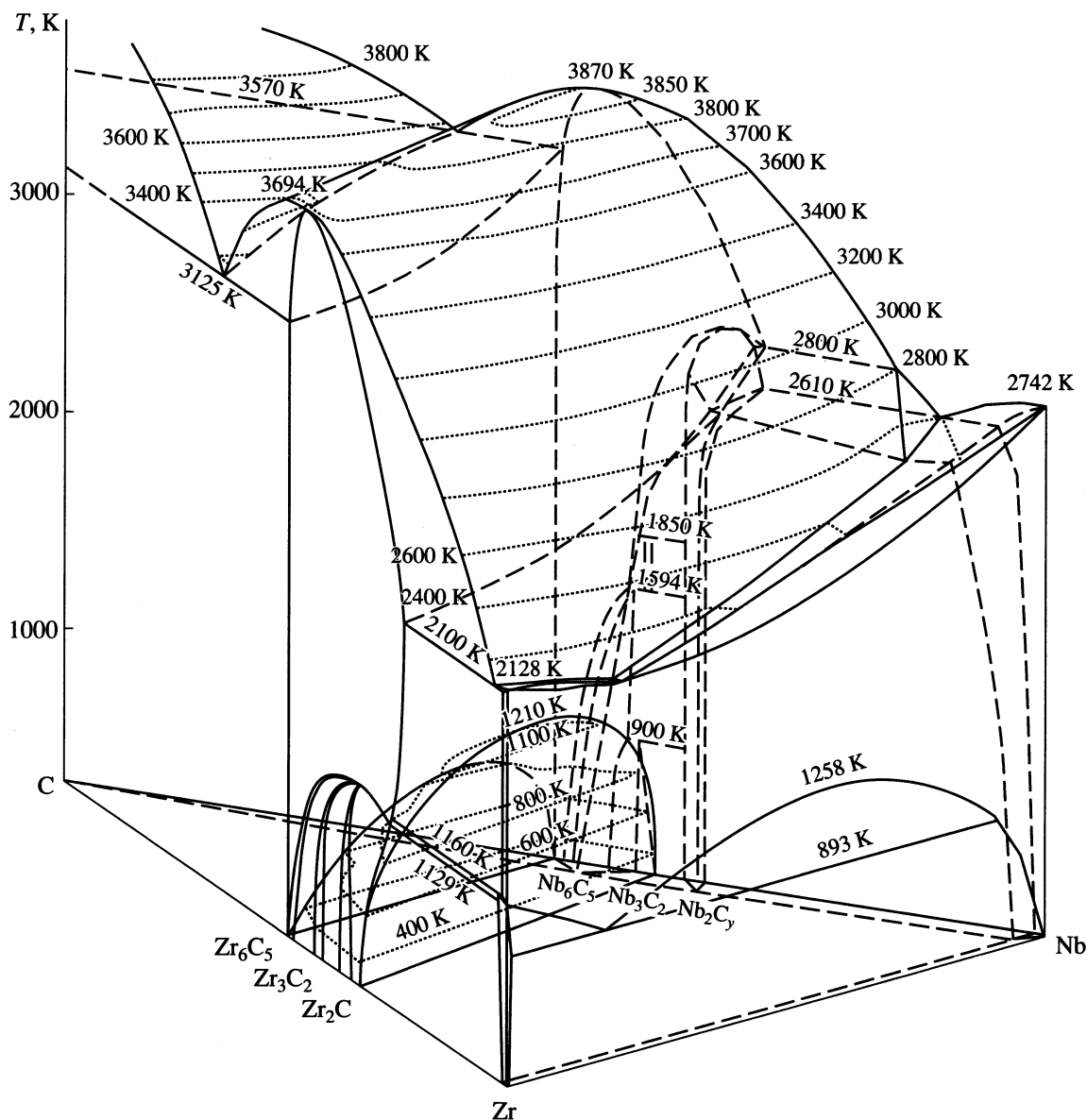


Рис. 1. Пространственная фазовая диаграмма тройной системы Zr–Nb–C в интервале от 300 до 3900 К и изотермические сечения поверхностей ликвидуса и твердофазной области распада; Zr_2C , Zr_3C_2 и Zr_6C_5 – упорядоченные фазы карбида циркония ZrC_y ; Nb_3C_2 и Nb_6C_5 – упорядоченные фазы карбида ниобия NbC_y ; Nb_2C_y – низший гексагональный карбид ниобия.

ких карбидных твердых растворов $(ZrC_y)_{1-x}(NbC_y)_x$ при 300–1500 К. Видно, что температура разрыва смешиваемости T_{decomp}^{max} растет при уменьшении содержания углерода в карбидном твердом растворе и достигает максимальной величины 1210 К для твердых растворов $(ZrC_{0.60})_{1-x}(NbC_{0.70})_x$ с $x = 0.572$, соответствующих нижней границе области гомогенности кубической карбидной фазы.

Таким образом, проведенный расчет показал, что при $T > 1200$ К карбиды циркония ZrC_y и ниобия NbC_y с любым содержанием углерода в пределах областей гомогенности кубических фаз обра-

зуют непрерывный ряд твердых растворов, однако при меньшей температуре в этой системе существует скрытая область распада в твердом состоянии. Изотермические сечения поверхности области распада показаны на рис. 4. Температура разрыва смешиваемости T_{decomp}^{max} твердых растворов увеличивается от 844 К для сечения $ZrC_{0.98}-NbC_{1.00}$ до 1210 К для сечения $ZrC_{0.60}-NbC_{0.70}$ (при содержании 57.2 мол. % карбида $NbC_{0.70}$). Асимметричность области распада и смещение ее вершины в псевдобинарных сечениях ZrC_y-NbC_y в сторону карбида ниобия NbC_y (66.9 мол. % $NbC_{1.0}$

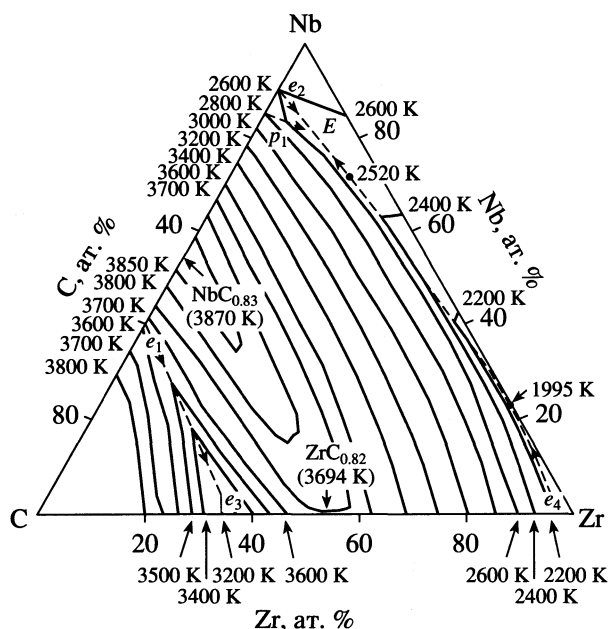


Рис. 2. Поверхность ликвидуса тройной системы Zr–Nb–C: эвтектика E ($L \rightleftharpoons M + Nb_2C_y + MC_y$ ($M = Zr_{1-x}Nb_x$)) имеет температуру 2503 K; температура перитектики p_1 ($L + NbC_y \rightleftharpoons Nb_2C_y$) равна 2800 K; температуры эвтектик e_1 ($L \rightleftharpoons NbC_y + C$), e_2 ($L \rightleftharpoons Nb + Nb_2C_y$), e_3 ($L \rightleftharpoons ZrC_y + C$) и e_4 ($L \rightleftharpoons \beta\text{-Zr} + ZrC_y$) равны 3570, 2610, 3125 и 2100 K соответственно.

творимостью $\beta\text{-Zr}$ и $\beta\text{-Nb}$ при температуре выше 1260 K, тогда как при $T < 1260$ K возникает разрыв смешиваемости и появляется скрытая область распада. Ширина области распада очень велика и уже при 770 K ее границам соответствуют твердые растворы $Zr_{1-x}Nb_x$, содержащие 1 и 95 ат. % Nb. С учетом этого можно полагать, что распад карбидных твердых растворов $Zr_{1-x}Nb_xC_y$ генетически связан с распадом металлических твердых растворов $Zr_{1-x}Nb_x$.

С целью экспериментального обнаружения области распада были изучены разбавленные твердые растворы $(ZrC)_{1-x}(NbC)_x$ с $0.001 \leq (1-x) \leq 0.05$. Предварительное рентгеновское исследование обнаружало, что рост содержания карбида циркония приводит к увеличению периода решетки твердых растворов с небольшим положительным отклонением от линейной зависимости. Разбавленные твердые растворы содержали только одну кубическую фазу со структурой B1; период решетки $a_{B1} = 0.4467 \pm 0.00005$ нм в пределах ошибки измерений совпадал с периодом близкого к стехиометрии карбида ниобия $NbC_{0.95}$ [14]. После отжига при температуре 2300 K в вакууме 10^{-3} Па образцы разбавленных твердых растворов медленно охлаждали до 300 K со скоростью 100 K/ч. Рентгеновское исследование поверхности отожженных образцов показало, что после отжига наряду с линиями “ниобиевой” фазы (фаза с преимущественным содержанием карбида ниобия, по составу близкая к исходному твердому раствору) с периодом $a_{B1} = 0.4464$ нм появляются линии другой фазы со структурой B1, имеющей период кубической решетки $a_{B1} = 0.469$ нм, что соответствует наиболее близкому к стехиометрии карбида циркония $ZrC_{0.98}$ [14].

Интенсивность дифракционных отражений появившейся новой фазы примерно в пять раз больше, чем интенсивность линий “ниобиевой” фазы. Судя по изменению периода решетки “ниобиевой” фазы после отжига и по величине периода появившейся новой фазы, содержание карбида

для сечения $ZrC_{0.98}\text{--}NbC_{1.0}$ и 56.3 мол. % $NbC_{0.70}$ для сечения $ZrC_{0.70}\text{--}NbC_{0.70}$ означают, что при $T < T_{\text{де-комп}}$ растворимость ZrC_y в карбиде ниобия в несколько раз меньше, чем растворимость NbC_y в карбиде циркония ZrC_y . Это совпадает с выводами работы [2], в которой отмечено, что в системе ZrC–NbC растворителем является именно карбид ниобия.

Согласно экспериментальным [23–26] и теоретическим [27–29] данным, двойная система Zr–Nb характеризуется неограниченной взаимной рас-

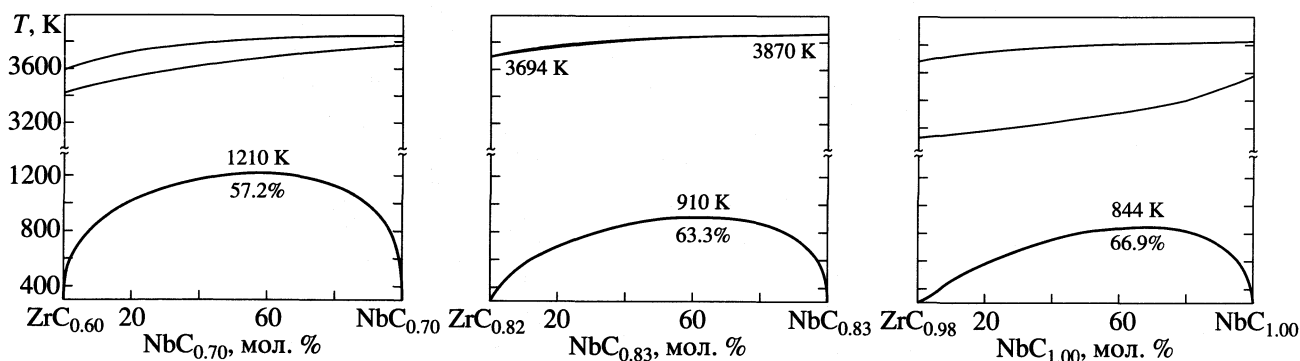


Рис. 3. Политермические псевдобинарные сечения $ZrC_{0.60}\text{--}NbC_{0.70}$, $ZrC_{0.82}\text{--}NbC_{0.83}$ и $ZrC_{0.98}\text{--}NbC_{1.00}$ тройной системы Zr–Nb–C.

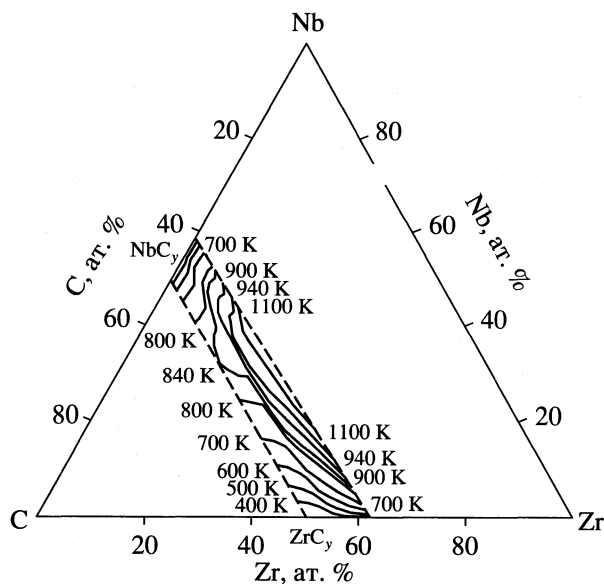


Рис. 4. Положение карбидных твердых растворов $Zr_{1-x}Nb_xC_y$ ($0 \leq x \leq 1.0$, $0.6 \leq y \leq 1.0$) со структурой B1 в тройной системе Zr-Nb-C и изотермические сечения поверхности скрытой области распада твердых растворов $Zr_{1-x}Nb_xC_y$.

ниобия в исходном твердом растворе составляет ~98.7 мол. %, а второй фазы – не более 1.3 мол. %. Электронная микроскопия поверхности отожженных образцов $(ZrC)_{1-x}(NbC)_x$ ($1-x \leq 0.01$) обнаружила на ней хорошо ограниченные выделения монокристаллической фазы (рис. 5). Размер выделений составляет 2–10 мкм (отдельные зерна до 20 мкм), тогда как размер зерен основной фазы

меньше 1 мкм. Выделившиеся частицы с резкой окантовкой имеют форму трехгранников и шестигранников, характерную для сечения [11] кубических кристаллов.

Химический состав выделившейся фазы определяли рентгеновским микроанализатором JFXA-733 Superprob. Изображение поверхности получено в обратно-отраженных электронах. Сканирование по поверхности с регистрацией характеристического излучения показало, что матрица образца содержит ниобий, а выделившиеся зерна новой фазы содержат цирконий при практическом отсутствии ниобия (рис. 5). Полуколичественный элементный анализ с помощью лазерного энергомасс-анализатора ЭМАЛ-2 подтвердил, что компонентами основной фазы являются Nb и C. Масс-анализ вещества, испаренного с крупных зерен выделившейся фазы, показал, что его основными компонентами являются Zr и C.

На рис. 5 показаны распределения интенсивности вторичных электронов циркония Zr и ниобия Nb при сканировании поверхности вдоль белой горизонтальной линии. Максимумы распределения вторичных электронов Zr соответствуют зернам выделившегося карбида циркония, максимумы вторичных электронов Nb соответствуют основной “ниобиевой” фазе (матричному твердому раствору с содержанием карбида ниобия, близким к 100%).

В целом данные рентгеновского микроанализа и лазерного масс-анализа в совокупности с результатами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции однозначно свидетельствуют о распаде карбидного твердого раствора и выде-

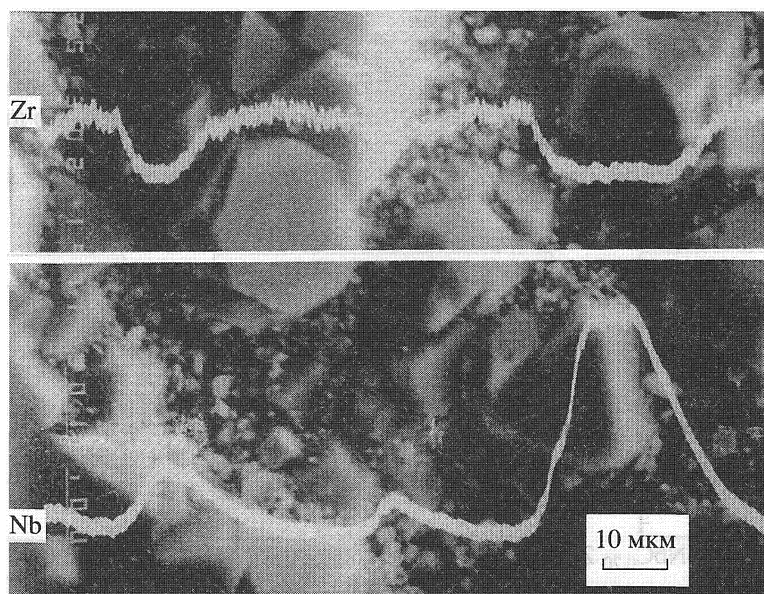


Рис. 5. Электронная микрофотография поверхности образца разбавленного карбидного твердого раствора $(ZrC)_{1-x}(NbC)_x$ ($1-x < 0.01$) с выделениями монокристаллических зерен карбида циркония размером от 2 до 10 мкм.

лении на его поверхности монокристаллических зерен карбида циркония и тем самым подтверждают результаты расчета. Интересно, что сегрегацию атомов циркония на поверхности аналогичной металлической системы Zr-Nb, не содержащей углерода, наблюдали в работе [33]. Как уже было отмечено, в системе Zr-Nb также имеется разрыв смешиваемости в твердом состоянии.

Таким образом, в данной работе с использованием модели субрегулярных растворов и метода функционала параметров порядка рассчитана и построена фазовая диаграмма тройной системы Zr-Nb-C. Показано, что в этой системе при температуре выше 1210 К образуются неограниченные твердые растворы кубических карбидов циркония и ниобия, а при $T < 1200$ К существует скрытая область распада карбидных растворов $(ZrC_y)_{1-x}(NbC_y)_x$. Результаты расчета подтверждены экспериментальными данными по выделению карбида ZrC_y на поверхности разбавленного твердого раствора карбида циркония в карбиде ниобия $(ZrC)_{1-x}(NbC)_x$ с $0.001 \leq (1-x) \leq 0.05$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-96510).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковальский А.Е., Уманский Я.С. // Журн. физ. химии. 1946. Т. 20. № 8. С. 769.
2. Ковальский А.Е., Вржещ Е.Я. // Твердые сплавы / Сб. трудов ВНИИТС № 1. М.: Metallurgizdat, 1959. С. 305.
3. Stecher P., Benesovsky F., Neckel A., Nowotny H. // Monatsh. Chemie. 1964. В. 95. № 6. S. 1630.
4. Федоров Т.Ф., Попова Н.М., Гладышевский Ю.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1965. № 3. С. 158.
5. Федоров Т.Ф., Гладышевский Ю.И. // Порошковая металлургия. 1965. № 1. С. 37.
6. Емельянов В.С., Годин Ю.Г., Сучков И.И., Ястребков А.А. // Металлургия и металловедение чистых металлов. Вып. 6. М.: Атомиздат, 1967. С. 92.
7. Kieffer R., Nowotny H., Neckel A. et al. // Monatsh. Chem. 1968. В. 99. № 3. S. 1020.
8. Kieffer R. // J. Inst. Metals. 1969. V. 97. № 6. P. 164.
9. Rudy E. Compendium of Phase Diagram Data. Final Tech. Report AFML TR-65-2. Part V. Wright-Patterson Air Force Base (Ohio, USA): Metals and Ceramics Division, Air Force Materials Laboratory, 1969. 735 p.
10. Гусев А.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 7. С. 1132.
11. Ремпель А.А., Гусев А.И., Швейкин Г.П. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 9. С. 2163.
12. Гусев А.И. // Там же. 1985. Т. 59. № 3. С. 579.
13. Гусев А.И. // Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния. М.: Наука, 1985. С. 42.
14. Гусев А.И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
15. Гусев А.И. // Усп. физ. наук. 2000. Т. 170. № 1. С. 3.
16. Ремпель С.В., Гусев А.И. // Докл. АН. 1999. Т. 367. № 1. С. 85.
17. Ремпель С.В., Ремпель А.А., Гусев А.И. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 412.
18. Гусев А.И., Ремпель А.А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
19. Гусев А.И., Ремпель А.А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 12. С. 3622.
20. Каримов И., Эм В.Т., Хидиров И., Латергаус И.С. // Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук. 1979. № 4. С. 81.
21. Gusev A.I. // J. Solid State Chem. 1997. V. 133. № 1. P. 205.
22. Гусев А.И. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1177.
23. Knapton A.G. // J. Less-Common Metals. 1960. V. 2. № 2. P. 113.
24. Van Effenterre P. Study of the equilibrium diagram and structural transformations obtained by quenching at different rates or tempering of Zr-Nb alloys (0-55 % Nb). Rapport CEA-R-4330. Commissariat a l'Energie Atomique. Saclay (France): Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay. 1972. 62 p.
25. Flewitt P.E.J. // J. Appl. Crystallogr. 1972. V. 5. № 6. P. 423.
26. Flewitt P.E.J. // Acta Metall. 1974. V. 22. № 1. P. 47.
27. Abriata J.P., Bolcich J.C. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 3. № 1. P. 34.
28. Guilermet A.F. // Z. Metallkunde. 1991. Bd. 82. № 6. S. 478.
29. Hari Kumar K.S., Wollants P., Delaey L. // J. Alloy Comp. 1994. V. 206. № 1-2. P. 121.
30. Gusev A.I. // Philosoph. Mag. B. 1989. V. 60. № 3. P. 307.
31. Gusev A.I., Rempel A.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. № 3. P. 299.
32. Gusev A.I., Rempel A.A. // Phys. Stat. Sol.(a). 1997. V. 163. № 2. P. 273.
33. Бурибаев И., Талипов Н., Нурманов Н.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 12. С. 2340.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИКЛИЧЕСКИХ УРЕТАНОВ ОТ ИХ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ

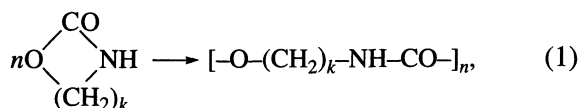
© 2001 г. В. В. Веридусова, Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев

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

Поступила в редакцию 03.10.2000 г.

По данным калориметрических исследований диметиленциклоуретана, триметиленциклоуретана, 2-метилтриметиленциклоуретана, 2,2-диметилтриметиленциклоуретана и тетраметиленциклоуретана в области 5–340 К получены зависимости теплоемкости $C_p^\circ(T)$, энтропии $S^\circ(T)$, энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, функции Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$, стандартных энтальпий сгорания $\Delta_c H^\circ$ и термодинамических параметров образования ($\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$) циклоуретанов от числа атомов углерода в цикле при различных температурах для области 50–300 К. Показано, что полученные зависимости при соответствующих температурах представляют собой прямые, которые позволяют оценить перечисленные термодинамические свойства еще не изученных циклоуретанов. Выполнены оценки соответствующих термодинамических свойств циклоуретанов с числом атомов углерода от 7 до 13 для указанной области температур с погрешностями, не превышающими 3%.

Циклические уретаны могут использоваться в качестве исходных мономеров для синтеза линейных полиуретанов по реакции полимеризации с раскрытием цикла. Это открывает возможность получения полимеров с регулируемой структурой и прогнозируемыми физико-химическими свойствами. Полимеризация циклических уретанов с раскрытием цикла протекает по схеме



где k – число метиленовых групп, в том числе и алкилзамещенных. Недавно начаты совместные систематические исследования получения полиуретанов по реакции (1), в частности, в лабораториях проф. Хоккера (Немецкий институт искусственных волокон, Аахен, Германия) и проф. Лебедева (НИИ химии Нижегородского государственного университета). В ходе совместных исследований авторами настоящей работы проведены калориметрические исследования ряда циклических уретанов, синтезированных немецкими коллегами. Результаты для систем “мономер–соответствующий полимер” опубликованы в [1–5]. В них приведены надежные данные о термодинамических свойствах мономеров и полимеров для области от 0 до 340–470 К при стандартном давлении: энтальпии сгорания, термодинамические параметры образования при 298.15 К и термодинамические функции диметиленциклоуретана, триметиленциклоуретана, 2-метилтриметиленциклоуретана, 2,2-диметилтриметиленциклоуретана, тетраметиленциклоуретана. Наличие этих данных позволило сделать по-

пытку поиска зависимостей перечисленных термодинамических свойств от состава и структуры изученных соединений для одних и тех же их физических состояний и температур при стандартном давлении. Возможность существования таких зависимостей следует, в частности, из регулярного изменения состава изученных циклоуретанов: все изученные соединения отличаются друг от друга на то или иное количество атомных групп $-\text{CH}_2-$. В ряде работ [6–8] было показано, что метиленовые группы вносят аддитивный вклад в соответствующие свойства. Полагая, что это будет верно и для циклоуретанов, можно ожидать регулярного изменения их термодинамических функций, энтальпий сгорания и термодинамических параметров образования с увеличением, например, числа атомов углерода в молекулах этих соединений.

В связи с этим, целью настоящей работы являлся поиск эмпирических зависимостей термодинамических функций, энтальпий сгорания и термодинамических параметров образования в ряду изученных циклоуретанов и предсказание на основе зависимостей перечисленных свойств еще не изученных циклоуретанов – близких гомологов этого ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы изученных циклоуретанов приготовлены в Немецком исследовательском институте искусственных волокон (RWTH, Aachen) по методикам [9–12]. Соединения очищали многократной перекристаллизацией. Их структура и состав доказаны анализами ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C , ИК- и масс-

Таблица 1. Результаты элементного анализа изученных образцов циклоуретанов (мас. %)

Вещество	Формула	M , г/моль	С	Н	Н
Диметиленциклоуретан (I)	$C_3H_5NO_2$	87.08	– (41.38)	– (5.79)	– (16.08)
Триметиленциклоуретан (II)	$C_4H_7NO_2$	101.10	47.44 (47.52)	6.83 (6.98)	13.61 (13.85)
2-Метилтриметиленциклоуретан (III)	$C_5H_9NO_2$	115.13	52.12 (52.16)	7.96 (7.88)	12.16 (12.17)
2,2-Диметилтриметиленциклоуретан (IV)	$C_6H_{11}NO_2$	129.16	55.94 (55.80)	8.53 (8.58)	10.85 (10.84)
Тетраметиленциклоуретан (V)	$C_5H_9NO_2$	115.13	52.16 (52.16)	7.93 (7.88)	12.14 (12.17)

Примечание. Расчетные значения элементного состава даны в скобках.

спектроскопии, а также элементным анализом на С, Н, N и О (табл. 1). По данным рентгеноструктурного анализа циклоуретаны были кристаллическими.

Температурные зависимости теплоемкости, температуры и энтальпии физических превращений в области 5–340 К изучали в адиабатическом вакуумном калориметре марки ТАУ-1. Конструкция калориметра и методика работы подробно описаны в [13]. Здесь отметим только, что в результате калибровок и проверок выявлено, что значения C_p° веществ в конденсированном состоянии получают с погрешностью 1–1.5% в интервале 5–10 К, 0.5% – в диапазоне 10–40 К и 0.2% – в области 40–340 К; температур и энтальпий физических превращений – с погрешностью 0.02 К и ± 0.2 –0.3% соответственно.

Для измерений энергий сгорания использовали калориметр В-08 с изотермической оболочкой

и статической бомбой перевернутого типа. Конструкция калориметра и методика измерений аналогичны описанным в [14]. С целью повышения точности измерений энергии сгорания в этом калориметре авторами [15] сделаны усовершенствования, которые позволили получать воспроизводимость результатов измерений с погрешностью 0.02%. Надежность работы калориметра проверили в опытах по сжиганию эталонной янтарной кислоты в кристаллическом состоянии. Значение $\Delta_c H^\circ = -1492.1 \pm 0.3$ кДж/моль, полученное нами, совпало с указанным в паспорте эталона $\Delta_c H^\circ = -1492.4 \pm 0.2$ кДж/моль, с погрешностью 0.017%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Типичный результат измерений теплоемкости циклоуретанов, выполненный в адиабатическом вакуумном калориметре, представлен на рис. 1:

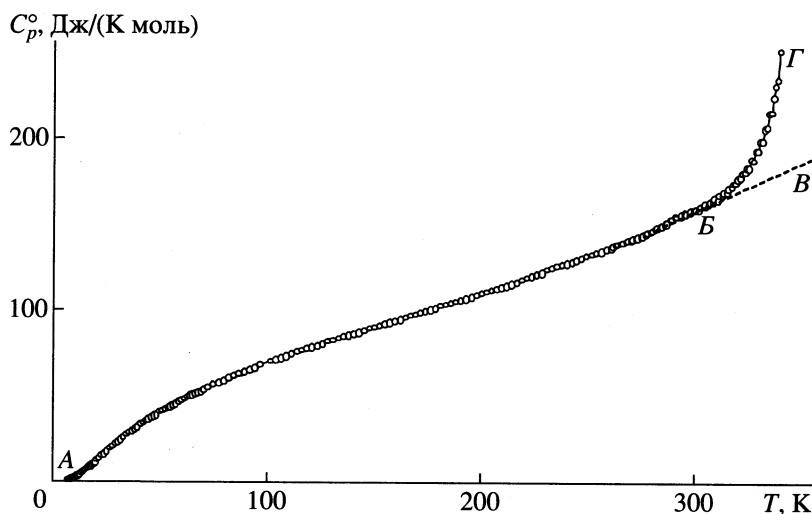


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости 2-метилтриметиленциклоуретана: АБВ – кристаллического; БГ – кажущаяся теплоемкость, связанная с началом плавления образца.

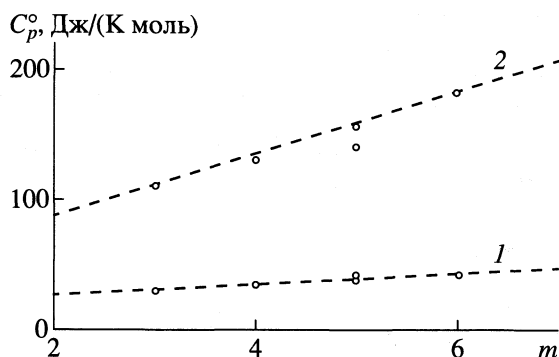


Рис. 2. Изотермы зависимостей теплоемкости C_p° циклоуретанов от числа атомов углерода (m) в цикле: 1 – при 50 К, 2 – при 300 К.

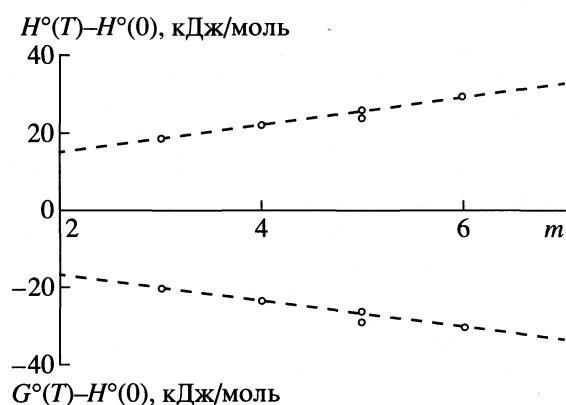


Рис. 3. Изотермы зависимостей энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и функции Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ циклоуретанов от числа атомов углерода (m) в цикле при 300 К.

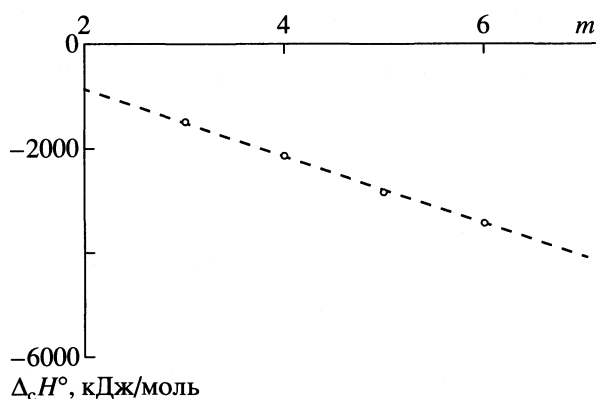


Рис. 4. Изотерма зависимости стандартных энтальпий сгорания циклоуретанов от числа атомов углерода (m) в цикле при 298.15 К.

приведены экспериментальные значения теплоемкости C_p° и усредняющая кривая $C_p^\circ = f(T)$ для 2-метилтриметиленциклоуретана. Видно, что теплоемкость его плавно увеличивается с ростом температуры, сравнительно резкое увеличение

ее сразу после 300 К (участок $БГ$) связано с началом плавления. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек C_p° около усредняющей кривой было в пределах $\pm 0.10\%$ в интервале 6–100 К, $\pm 0.03\%$ при $T > 100$ К.

В табл. 2 приведены результаты опытов по определению энергий сгорания циклоуретанов. Анализ газообразных продуктов сгорания на CO_2 показал, что количество его совпадает или немного меньше вычисленного по реакции окисления кислородом соответствующих соединений. В последующих расчетах принимали, что сгорание циклоуретанов было полным.

В настоящей работе для выявления зависимостей “свойства–состав” использованы стандартные термодинамические свойства изученных циклоуретанов (табл. 3, 4). Подобные таблицы опубликованы нами ранее [1–5]. По этим данным методом наименьших квадратов нами получены изотермы “свойство–состав”. Как и ожидалось, все они представляют собой линейные зависимости “свойство–число атомов углерода в соответствующих циклоуретанах”. Отклонение экспериментальных точек (табл. 3 и 4) от соответствующих прямых варьирует для теплоемкости в интервале 0.9–2.6%, для энтальпии – 0.4–2.4%, для энтропии – 0.7–1.6%, для функции Гиббса – 0.6–3.5% в области 50–300 К; отклонения не превышают 0.74% для энтальпий сгорания, 4.3 – для энтальпий, 0.55 – для энтропий и 0.44% – для функции Гиббса образования циклоуретанов при 298.15 К.

В качестве примера приводим графики зависимостей ряда свойств от числа атомов углерода m в формулах изученных циклоуретанов (рис. 2–4). Заметим, что рассматриваемые свойства монометилзамещенного шестичленного циклоуретана (2-метилтриметиленциклоуретана), в отличие от диметилзамещенного и незамещенного аналогов, существенно отклоняются от соответствующих линейных зависимостей. Можно отметить, что размеры циклов не оказывают заметного влияния на характер рассматриваемых зависимостей термодинамических свойств, которые определяются, в основном, составом циклоуретанов (смотри, например, свойства тетраметиленциклоуретана и 2,2-диметилтриметиленциклоуретана). Это обусловлено, по-видимому, относительно небольшим изменением энергий напряжения при переходе от пяти- к семичленному циклу.

Ниже приводим аналитические зависимости свойств изученных циклоуретанов от m при 298.15 К:

$$C_p^\circ(298.15) = 23.3m + 39.8, \quad (2)$$

$$H^\circ(298.15) - H^\circ(0) = 3.4m + 8.2, \quad (3)$$

$$S^\circ(298.15) = 22.6m + 59.0, \quad (4)$$

$$G^\circ(298.15) - H^\circ(0) = -3.3m - 9.4, \quad (5)$$

Таблица 2. Данные опытов по сжиганию кристаллических циклоуретанов (298.15 К)

Вещество	N	q, г	-Q, Дж	A	-Δ _c U	-Δ _c U°
					кДж/моль	
I	6	0.1820–0.3650	12122–17411	99.85–100.2	1487.9 ± 0.8	1487.4 ± 0.8
II	6	0.4598–0.5169	28596–29947	99.73–99.93	2118.6 ± 3.3	2116.7 ± 3.3
III	6	0.2121–0.3495	10370–14595	99.11–100.3	2815.4 ± 1.3	2814.0 ± 1.3
IV	6	0.3901–0.7182	33904–35978	99.95–100.2	3409.4 ± 0.8	3407.7 ± 0.8
V	5	0.2441–0.2917	26563–27442	99.93–100.0	2809.7 ± 1.7	2808.3 ± 1.7

Обозначения: I–V – см. табл. 1; N – число опытов; q – масса навески; Q – общее количество энергии, выделяющееся при сжигании веществ в опыте; A = (m³(CO₂)/m³(CO₂)) × 100% – отношение масс CO₂, найденной в продуктах сгорания и вычисленной по химической формуле соединений; Δ_cU – мольные энергии сгорания в условиях калориметрической бомбы; Δ_cU° – стандартные значения энергий сгорания.

Таблица 3. Термодинамические функции изученных циклоуретанов в кристаллическом состоянии

T, К	C _p ^o (T), Дж/(К моль)	H ^o (T)–H ^o (0), кДж/моль	S ^o (T), Дж/(К моль)	–[G ^o (T)–H ^o (0)], кДж/моль
Диметиленциклоуретан [1]				
50	29.93	0.5671	16.72	0.2688
100	53.21	2.725	45.70	1.845
150	66.76	5.736	69.93	4.755
200	80.20	9.402	90.94	8.785
250	95.02	13.78	110.4	13.82
298.15	110.9	18.73	128.5	19.58
Триметиленциклоуретан [2]				
50	34.86	0.7138	21.80	0.3764
100	58.07	3.111	54.12	2.300
150	74.59	6.433	80.84	5.692
200	93.20	10.62	104.8	10.34
250	112.1	15.76	127.6	16.15
298.15	130.6	21.60	149.0	22.82
2-Метилтриметиленциклоуретан [3]				
50	41.37	0.9281	29.60	0.5521
100	70.05	3.774	67.91	3.017
150	90.80	7.812	100.4	7.244
200	110.3	12.84	129.2	12.99
250	132.2	18.90	156.1	20.13
298.15	155.3	25.81	181.3	28.25
2,2-Диметилтриметиленциклоуретан [4]				
50	42.00	0.9053	27.78	0.4835
100	76.50	3.914	68.13	2.899
150	103.0	8.429	104.4	7.228
200	130.5	14.23	137.6	13.28
250	151.3	21.26	168.9	20.96
298.15	180.0	29.21	197.8	29.78
Тетраметиленциклоуретан [5]				
50	38.05	0.7949	24.39	0.4248
100	65.55	3.478	60.52	2.574
150	85.37	7.271	91.01	6.381
200	105.0	12.03	119.3	11.62
250	122.9	17.73	143.6	18.18
298.15	140.0	24.04	166.7	25.63

Таблица 4. Стандартные энтальпия сгорания и термодинамические параметры образования кристаллических циклоуретанов при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа

Вещество	$-\Delta_c H^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f S^\circ$, Дж/(К моль)	$\lg K_f^\circ$
	кДж/моль				
I [1]	1486.2 ± 0.8	408.8 ± 0.7	255.0 ± 1.8	515.8 ± 1.1	39.41
II [2]	2119.2 ± 3.3	455.3 ± 3.3	267.0 ± 3.6	631.6 ± 1.1	46.77
III [3]	2815.8 ± 1.3	437.7 ± 1.3	218.6 ± 1.5	735.5 ± 0.8	38.29
IV [4]	3410.8 ± 0.8	522.1 ± 0.8	267.1 ± 0.9	855.3 ± 1.7	46.79
V [5]	2810.1 ± 1.7	443.7 ± 1.7	220.1 ± 1.9	750.1 ± 0.8	38.55

Обозначения: I-V – см. табл. 1.

Таблица 5. Значения стандартных термодинамических функций кристаллических циклоуретанов, вычисленные по уравнениям (2)–(5) при 298.15 К и аналогичным им при других температурах

T , К	$C_p^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
Гексаметиленциклоуретан				
50	46.06	1.019	31.62	0.5618
100	83.00	4.321	75.55	3.264
200	142.9	15.54	151.8	14.70
298.15	202.2	31.87	216.9	32.81
Гептаметиленциклоуретан				
50	50.00	1.129	35.28	0.6311
100	91.69	4.714	82.92	3.607
200	159.2	17.13	167.3	16.17
298.15	225.4	35.25	239.5	36.15
Октаметиленциклоуретан				
50	53.94	1.239	38.94	0.700
100	99.64	5.107	90.29	3.951
200	175.5	18.72	182.7	17.65
298.15	248.6	38.64	262.0	39.49
Нонаметиленциклоуретан				
50	57.88	1.348	42.60	0.7697
100	107.6	5.501	97.66	4.294
200	191.7	20.31	198.2	19.13
298.15	271.8	42.03	284.6	42.83
Декаметиленциклоуретан				
50	61.82	1.458	46.26	0.8390
100	115.5	5.894	105.0	4.638
200	208.0	21.90	213.6	20.60
298.15	295.0	45.42	307.2	46.17
Ундекаметиленциклоуретан				
50	65.76	1.567	49.92	0.9083
100	123.5	6.288	112.4	4.982
200	224.3	23.49	229.1	22.08
298.15	318.2	48.81	329.7	49.51
Додекаметиленциклоуретан				
50	69.70	1.677	53.58	0.9776
100	131.4	6.681	119.8	5.325
200	240.5	25.08	244.5	23.56
298.15	341.4	52.19	352.3	52.85

Таблица 6. Термодинамические характеристики циклоуретанов в кристаллическом состоянии, рассчитанные по уравнениям (6)–(9) при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа

Циклоуретаны	$-\Delta_c H^\circ$, кДж моль $^{-1}$	$-\Delta_f H^\circ$, кДж моль $^{-1}$	$-\Delta_f S^\circ$, Дж (К моль) $^{-1}$	$-\Delta_f G^\circ$, кДж моль $^{-1}$
Гексаметиленуретан	4086.6	525.6	968.8	237.0
Гептаметиленуретан	4735.8	555.7	1081.8	233.4
Октаметиленуретан	5385.1	585.7	1194.7	229.8
Нонаметиленуретан	6034.3	615.8	1307.7	226.1
Декаметиленуретан	6683.6	645.8	1402.7	222.5
Ундекаметиленуретан	7332.8	675.9	1533.6	218.9
Додекаметиленуретан	7982.0	705.9	1646.6	215.3

$$\Delta_c H^\circ = 458.0 - 649.2m, \quad (6)$$

$$\Delta_f H^\circ = -315.3 - 30.05m, \quad (7)$$

$$\Delta_f S^\circ = -178.02 - 112.97m, \quad (8)$$

$$\Delta_f G^\circ = -262.21 + 3.6056m, \quad (9)$$

где m – число атомов углерода в цикле соединений. Можно допустить, что линейные зависимости “свойство–число атомов углерода в цикле” будут сохраняться и для циклов с $m > 7$.

В [16] сообщено о синтезе полиуретанов с числом атомов углерода в повторяющемся мономерном звене от 5 до 13. Хотя эти полимеры были получены и не из циклоуретанов, представляется интересным оценить свойства соответствующих исходных циклоуретанов с m от 7 до 13, используя уравнения (2)–(9). Результаты вычислений приводим в табл. 5 и 6. Полагаем, что погрешность вычисленных значений величин не превышает погрешностей, с которыми использованные уравнения воспроизводят соответствующие экспериментальные значения величин.

Авторы благодарят Министерство промышленности и науки России за финансовую поддержку работы (Решение № 00-1538Ф024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lebedev B., Kulagina T., Smirnova N. et al.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 201. P. 2469.
2. *Lebedev B., Smirnova N., Kiparisova E.* // *Ibid.* 1997. V. 198. P. 41.
3. *Lebedev B., Veridusova V., Kulagina T. et al.* // *Ibid.* 2001. V. 202. P. 435.
4. *Lebedev B., Smirnova N., Telnoy V.* // *Ibid.* 1996. V. 197. P. 3807.
5. *Lebedev B., Bykova T., Kiparisova V. et al.* // *Ibid.* 1999. V. 200. P. 2100.
6. *Лебедев Б.В., Купарисова Е.Г.* // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. № 8. С. 1351.
7. *Купарисова Е.Г., Лебедев Б.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1997. Т. 39. № 7. С. 1193.
8. *Купарисова Е.Г., Лебедев Б.В.* // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71. № 6. С. 974.
9. *Kusan J.* Dissertation. RWTH Aachen, Germany, 1999.
10. *Neffgen S., Keul H., Hocker H.* // *Macromol. Rapid Commun.* 1996. V. 17. P. 373.
11. *Fey T.* Diplomarbeit. Aachen, Germany: RWTH, 1998.
12. *Neffgen S., Keul H., Hocker H.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. P. 197.
13. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.J., Sorkin E.L.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. P. 623.
14. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* *Термохимия.* Ч. 2. М.: Изд-во МГУ, 1966. С. 13, 30.
15. *Кирьянов К.В., Тельной В.И.* // *Тр. по химии и химической технологии. Межвуз. сб. Горький: Изд-во ГГУ, 1975. Вып. 4. С. 109.*
16. *Versteegen R.M., Sijbesma R.P., Meijer E.W.* // *Angew. Chem.* 1999. V. 111. S. 3095.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.63

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ *трис*-ДИМЕТИЛАМИНОФОСФИНА

© 2001 г. В. М. Шейман, Н. В. Карякин, Г. П. Камелова, Б. И. Козыркин

*Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского*
Поступила в редакцию 10.10.2000 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре определена теплоемкость *трис*-диметиламинофосфина в области 5.5–300 К. Найдены температура, энтальпия и энтропия плавления его. Рассчитаны термодинамические функции $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ во всей изученной области температур, энтропия и функция Гиббса образования изученного соединения при 298.15 К.

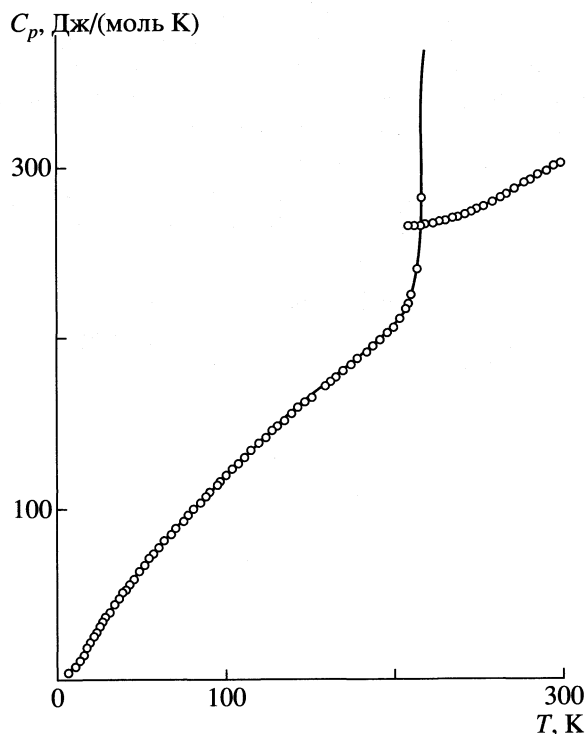
В работе [1] определены энтальпии образования *трис*-диметиламинофосфина в конденсированном и газообразном состояниях. Теплоемкость же его до сих пор не изучалась. В настоящей работе представлены результаты определения температурной зависимости теплоемкости *трис*-диметиламинофосфина в области температур от 5.5 до 300 К.

Образец *трис*-диметиламинофосфина был очищен методом вакуумной ректификации и по данным хроматографического анализа содержал менее 0.2 мас. % примесей. Количество примесей других элементов (кроме P, N, C и H₂) по результатам спектрального анализа не превышало 0.005 мас. %. Измерения теплоемкости проводили в вакуумном адиабатическом калориметре, подробно описанном в [2]. Калориметрическая ампула была платиновой, объемом 7.5 см³. Адиабатические условия создавались при помощи двух ширм и поддерживались автоматически. Для измерения температуры использовали платиновый (12–310 К) и германиевый (4.5–12 К) термометры сопротивления. Особенности конструкции калориметра, методика измерений и калибровки [2] обеспечили получение данных о теплоемкости исследуемого вещества с погрешностью в пределах 1.2% (<12 К), 0.5% (12–30 К) и менее 0.2% при более высоких температурах.

Трис-диметиламинофосфин загружали в калориметрическую ампулу переливанием под вакуумом через медный, позолоченный с внутренней стороны, штуцер и тефлоновую трубку. Навеска образца составляла 4.2029 г ($M = 163.1913$). Подъем температуры в каждом отдельном опыте – не более 3.5 К и поэтому поправку на кривизну функции $C_p = f(T)$ при расчетах теплоемкости не вводили.

Было выполнено 15 серий измерений теплоемкости *трис*-диметиламинофосфина. Экспериментальные значения теплоемкости приведены в табл. 1 по сериям измерений и на рисунке. Как вид-

но из табл. 1 серии частично перекрывают друг друга. Резкий подъем и разрыв (при 223.86 К) кривой теплоемкости связан с плавлением. Теплоемкость вещества в жидком состоянии равномерно повышается, как это характерно для большинства жидкостей. Получить *трис*-диметиламинофосфин в стеклообразном состоянии не удалось. Даже при охлаждении со скоростью более 20 К/мин *трис*-диметиламинофосфин переохлаждался не более чем на 15 К. После чего происходила кристаллизация соединения.



Температурная зависимость теплоемкости *трис*-диметиламинофосфина.

Известно, что соединения с такими объемными молекулами, как у $P[N(CH_3)_2]_3$, как правило, легко стеклются. Например, трипропилтеллур, трипропилмышьяк, или бутильные производные II–VI групп стеклются даже при небольших скоростях охлаждения [3–5]. Можно предположить, что геометрическая форма молекул изученного соединения близка к сферической и поэтому вязкость соответствующей жидкости не велика, что облегчает кристаллизацию. Энтальпии плавления, найденные методом непрерывного введения энергии в калориметр, – 13 147, 13 323 и 13 158 Дж/моль, средняя величина $\Delta_m H = 13 209 \pm 76$ Дж/моль.

Для определения температуры плавления *трис*-диметиламинофосфина без примесей ($T_{m,0}$) и температуры плавления изучавшегося образца ($T_{m,1}$) была найдена зависимость температуры равновесия его жидкой и твердой фаз (T_m) от обратной величины доли расплавленного вещества (F). Долю жидкой фазы, соответствующую данному равновесию, определяли по отношению количества энергии, пошедшей на плавление вещества от начального момента до данного соотношения жидкой и твердой фаз, к общему количеству энергии, необходимому для плавления всей навески. По указанной зависимости, которая описывается

$$T_m = T_{m,0} - F^{-1}(T_{m,0} - T_{m,1}),$$

рассчитали $T_{m,0} = 223.86 \pm 0.02$ К при $F^{-1} = 0$ и $T_{m,1} = 223.67 \pm 0.02$ К при $F^{-1} = 1$. Энтропия плавления *трис*-диметиламинофосфина равна $59.01 \pm \pm 0.04$ Дж/(моль К).

Рассчитаны также первая, вторая и третья криоскопические постоянные изученного соединения, равные соответственно $A = 0.0319 \pm 0.0002$ К⁻¹, $B = (2.805 \pm 0.010) \times 10^{-3}$ К⁻¹ и $C = (1.006 \pm 0.015) \times 10^{-5}$ К⁻². Суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов с основным веществом, в изученном образце $P[N(CH_3)_2]_3$, рассчитанное с использованием этих констант, составило 0.59 мол. %.

Интегрированием кривых зависимости теплоемкости от температуры и от логарифма температуры рассчитали функции $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ и $S^\circ(T)$, а функцию $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ – по уравнению Гиббса-Гельмгольца. Необходимые для такого расчета значения теплоемкости ниже 6 К получены экстраполяцией кривой теплоемкости *трис*-диметиламинофосфина к 0 К по уравнению Дебая: $C_p = 4D(76.1/T)$, где D – символ функции Дебая. Это уравнение описывает экспериментальную кривую $C_p = f(T)$ в области 6–12 К с погрешностью не хуже 0.3%. Принято, что и при более низких температурах оно соответствует истинной теплоемкости вещества с той же точностью. Результаты расчета термодинамических функций приведены в табл. 2.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(моль К)) *трис*-диметиламинофосфина

T, К	C _p	T, К	C _p	T, К	C _p
Серия 1		56.26	72.75	Серия 7	
5.77	0.8383	58.77	75.70	197.26	205.6
6.08	1.263	61.27	78.49	200.71	209.1*
6.46	1.550	63.78	81.40	204.10	213.1*
6.79	1.855	66.28	84.10	208.82	225.2*
7.09	2.065	68.80	86.95	214.23	253.5*
7.37	2.330	71.30	88.70	Серия 8	
7.65	2.545	73.81	92.54	208.20	225.4*
7.94	2.844	76.31	95.10	212.00	237.4*
8.22	3.211	78.20	97.90	Серия 9	
8.49	3.350	81.32	100.5	235.11	272.5
8.82	3.736	Серия 2		239.74	274.2
9.20	4.184	78.93	97.42	249.51	277.3
9.56	4.666	81.46	100.6	254.04	280.2
9.92	5.079	84.86	104.8	258.51	282.2
10.27	5.572	88.77	109.0	262.96	284.7
10.63	6.090	92.89	113.3	Серия 10	
11.02	6.682	97.35	117.8	253.77	279.9
11.37	7.197	102.09	122.6	258.26	282.5
11.71	7.765	111.37	131.7	Серия 11	
12.06	8.266	115.71	136.3	222.93	268.5*
12.55	9.060	120.43	140.7	225.59	270.1*
13.21	10.02	Серия 3		229.08	271.0*
13.85	11.14	132.46	151.9	Серия 12	
14.51	12.20	137.54	155.9	211.01	266.0**
15.16	13.26	142.50	160.3	213.64	267.7**
15.79	14.49	152.18	168.3	216.30	267.2**
16.43	15.49	156.90	172.0	219.27	268.8**
17.07	16.67	161.53	175.5	Серия 13	
17.71	17.70	166.09	179.6	275.97	291.7
18.35	18.80	Серия 4		280.13	293.9
19.62	19.90	152.95	168.7	284.54	296.0
20.28	21.02	156.10	170.9	289.21	299.0
21.84	22.17	163.41	177.3	293.98	301.2
24.30	24.90	Серия 5		Серия 14	
26.83	29.17	179.85	189.8	226.72	269.9
29.99	38.01	184.13	193.5	231.94	271.3
31.93	41.37	188.37	197.2	237.21	273.2
33.63	43.84	192.56	200.4	242.44	274.5
36.12	47.50	Серия 6		247.59	276.6
38.66	51.08	271.44	288.6	252.85	279.4
41.19	54.67	275.47	290.8	Серия 15	
43.72	58.23	280.00	293.9	164.73	178.3
48.36	63.50	285.17	296.4	169.29	181.9
51.22	66.95	290.81	299.5	173.42	185.1
53.74	70.01	296.22	302.4	177.54	188.5

* – кажущиеся значения теплоемкости в области предплавления; ** – теплоемкость переохлажденной жидкости.

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции *трис*-диметиламинофосфина

T, K	C_p^0 , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
Кристалл				
5	0.734	0.0009	0.249	0.00029
10	5.199	0.0140	1.882	0.00477
20	21.59	0.1452	10.31	0.06109
30	38.08	0.4453	22.25	0.2223
40	52.91	0.9018	35.28	0.5095
50	65.57	1.495	48.47	0.9284
60	77.09	2.209	61.46	1.478
70	88.26	3.036	74.19	2.157
80	99.20	3.974	86.69	2.961
90	110.1	5.020	99.00	3.890
100	120.5	6.174	111.1	4.941
110	130.7	7.430	123.1	6.112
120	140.4	8.786	134.9	7.403
130	149.5	10.24	146.5	8.810
140	158.0	11.74	157.9	10.33
150	166.4	13.40	169.1	11.97
160	174.4	15.10	180.1	13.71
170	182.5	16.88	190.9	15.57
180	190.4	18.75	201.6	17.53
190	198.4	20.69	212.1	19.60
200	206.3	22.72	222.4	21.77
210	214.4	24.82	232.7	24.05
220	222.4	27.00	242.9	26.42
223.86	225.5	27.87	246.8	27.37
Жидкость				
223.86	269.4	41.08	305.8	27.37
230	271.1	42.74	313.1	29.27
240	274.2	45.46	324.7	32.46
250	278.2	48.22	335.9	35.76
260	283.2	51.03	346.9	39.18
270	288.5	53.89	357.7	42.70
280	293.8	56.80	368.3	46.33
290	299.2	59.76	378.7	50.07
298.15	303.4	62.22	387.1	53.19
300	304.4	62.78	389.0	53.90

Используя полученное значение стандартной энтропии жидкого *трис*-диметиламинофосфина при 298.15 К, равное 387.1 ± 0.9 Дж/(моль К), рассчитали стандартную энтропию вещества в газовом состоянии. При этом использовали данные об энтальпии испарения *трис*-диметиламинофосфина при 298.15 К $\{\Delta_v H(298.15 \text{ К}) = 41.5 \pm 2$ кДж/моль $\}$, приведенные в [1], и сведения о давлении пара $P[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ при 298.15 К (2.8 мм рт. ст.), полученные в работе [6]. Получили $\Delta_v S(298.15) = 139.2 \pm 6$ Дж/(моль К), энтропию сжатия *трис*-диметиламинофосфина $R \ln 2.8/760 = -46.6 \pm 1.5$ Дж/(моль К) и соответственно $\Delta_v S^\circ(298.15) = 92.6 \pm 7.5$ Дж/(моль К). Тогда $S^\circ \{P[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, \text{ г}, 298.15\} = 475.7 \pm 8.4$ Дж/(моль К).

По величинам стандартных энтропий *трис*-диметиламинофосфина в жидком и газообразном состояниях при 298.15 К и стандартным энтропиям соответствующих простых веществ [7] рассчитаны стандартные энтропии образования $P[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ при 298.15 К: $\Delta_f S^\circ \{P[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, \text{ ж}, 298.15\} = -1154.5 \pm 3.4$ Дж/(моль К) и $\Delta_f S^\circ \{P[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, \text{ г}, 298.15\} = -1061.9 \pm 8.6$ Дж/(моль К). Учитывая, что $\Delta_f H^\circ \{P[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, \text{ ж}, 298.15\} = -112.7 \pm 2.2$ кДж/моль, а $\Delta_f H^\circ \{P[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, \text{ г}, 298.15\} = -71.2 \pm 2.3$ кДж/моль [1] получили соответственно стандартные функции Гиббса образования: $\Delta_f G^\circ \{P[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, \text{ ж}, 298.15\} = 231.5 \pm 2.3$ кДж/моль и $\Delta_f G^\circ \{P[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, \text{ г}, 298.15\} = 245.4 \pm 2.5$ кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Finch A., Corder P.J., Head A.J. et al. // 12th UPAC Conf. on Chem. Thermodynamics, Abstracts. Utah. U.S.A. 1992. P. 184.
2. Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 2414.
3. Тельной В.И., Шейман М.С. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 4. С. 309.
4. Шейман М.С., Рабинович И.Б., Камелова Г.П. и др. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по термодинамике и материаловедению полупров. Москва, 1989. С. 271.
5. Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С. Термодинамика металлоорганических соед. Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 1996. 297 с.
6. Burg A.V., Solota P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 5. P. 330.
7. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965. Вып. 1; 1966. Вып. 2; 1968. Вып. 3.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФОКАТИОНИТОВ КУ-23 И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В СИНТЕЗЕ МЕТИЛ-*трет*-БУТИЛОВОГО ЭФИРА

© 2001 г. Л. М. Коваль, Т. С. Минакова, С. С. Сафронова, А. М. Бажина

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 11.02.2000 г.

Исследован процесс получения метил-*трет*-бутилового эфира из изобутилена и метанола на сульфокатионитах типа КУ-23. Установлена корреляция между каталитической активностью ионообменных смол и их физико-химическими характеристиками: поверхностной кислотностью, адсорбционной способностью, пористой структурой. Определены оптимальные условия проведения синтеза эфира для каждого образца катализатора.

В связи с повышением экологических требований, предъявляемых к продуктам сгорания моторных топлив, приобретает актуальность проблема замены токсичных топливных присадок, таких как тетраэтилсвинец, высокооктановыми экологически чистыми компонентами. В последнее время в качестве добавки к сырьевым бензиновым фракциями чаще всего используются различные кислородсодержащие соединения с высокими октановыми числами: спирты и простые эфиры, в частности, метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) [1, 2]. Сырьем для получения МТБЭ служат метанол и изобутилен (компонент бутен-бутадиеновой фракции (ББФ) пиролиза прямогонных бензинов) [3].

Высокоэффективными и селективными катализаторами синтеза МТБЭ являются ионообменные смолы. Цель настоящей работы – выяснение причин высокой каталитической активности ионообменных смол КУ-23 и выявление взаимосвязи их каталитических, кислотных и адсорбционных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализаторов синтеза МТБЭ из метанола и изобутилена ББФ использовались широкопористые сульфированные катиониты на основе стирола и дивинилбензола КУ-23-16/60 (I), КУ-23-10/60 (II), КУ-23-16/80 (III), КУ-23-30/100 (IV), характеризующиеся различным содержанием сшивающего агента. Каталитическую активность образцов определяли на проточной установке со стационарным слоем катализатора. Температура каталитического исследования варьировалась в интервале 323–393 К, давление – 0.6–1.5 МПа при объемной скорости подачи изобутилена и метанола 1 ч^{-1} . Анализ жидких продуктов реакции проводили газохроматографическим методом на

колонке, заполненной 15 мас % ПЭГ-1500 на С-22, а газообразных – на колонке, заполненной Al_2O_3 .

Адсорбционные свойства изучали на вакуумной установке с кварцевыми весами Мак-Бена. Перед адсорбцией образцы прокаливали при 363 К в вакууме в течение 4 ч. В качестве адсорбатов использовали бензол и метанол. Распределение объемов пор по размерам получали, используя изотермы десорбции бензола при 293 К по формуле Томсона–Кельвина.

Изостерические теплоты адсорбции рассчитывали по уравнению Беринга–Серпинского [4] по изотермам адсорбции метанола, полученным при 273 и 293 К.

Удельные поверхности сульфокатионитов определяли методом тепловой десорбции аргона. Анализ поверхностной кислотности осуществляли методом спектрофотометрии по адсорбции красителей с диапазоном кислотности по Гаммету 0.8–6.4 из водной среды по методике [5]. Функции кислотности Гаммета H_0 рассчитывались по формуле, приведенной в [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнительная характеристика каталитической активности сульфокатионитов при одинаковых условиях проведения синтеза представлена в табл. 1. При выбранных технологических параметрах степень конверсии изобутилена (α) не превышает 84%, максимальная интегральная селективность (S), рассчитанная из выхода по МТБЭ, достигает 98 мас. %, помимо целевого продукта присутствуют побочные продукты – *трет*-бутанол и диизобутилен.

Варьирование условий проведения синтеза позволило установить оптимальные технологические параметры для изучаемого процесса синтеза

Таблица 1. Каталитические свойства сульфокатионитов КУ-23 в процессе синтеза МТБЭ при 373 К и 1 МПа

Образец	S, мас. %			α, мас. %
	МТБЭ	диизо- бутилен	трет-бу- танол	
I	96.1	0.3	3.6	84
II	97.1	1.1	1.8	75
III	91.3	0.0	8.7	41
IV	85.0	3.3	1.7	61

Таблица 2. Оптимальные условия синтеза МТБЭ из метанола и изобутилена

Образец	T, К	p, МПа	S, мас. %	α, мас. %
I	353	1.0	96	84
II	353	0.8	98	82
III	373	0.8	92	48
IV	373	1.5	98	85

Примечание. Объемная скорость изобутилена для всех образцов – 1 ч⁻¹.

МТБЭ. Для всех четырех образцов зависимости селективности и степени превращения сырья от температуры и давления имеют максимумы. Для каждого образца катионита оптимальные значения температуры, давления индивидуальны и приведены в табл. 2. На образце IV отмечено положительное влияние давления на эффективность процесса. С повышением давления от 1 МПа до 1.5 МПа селективность по МТБЭ на этом образце увеличивается с 85 до 98 мас.% и степень конверсии изобутилена изменяется от 60 до 85 мас. %.

Так как исследуемая реакция является реакцией кислотно-основного типа, с целью установления причин высокой каталитической активности и селективности по МТБЭ ионообменных смол представляло интерес изучить их кислотные, структурные и адсорбционные свойства, а также выявить их взаимосвязь.

Таблица 3. Физико-химические характеристики сульфокатионитов I–IV

Образец	$c \times 10^7$, моль/м ² , при H_0						d , нм	$a \times 10^4$, моль/м ²		Q , кДж/моль		s , м ² /г
	2.6	2.8	3.8	4.8	5.7	6.3		283 К	293 К	283 К	293 К	
I	32.00	77.00	14.00	3.00	4.70	15.00	3.3, 17.3, 25.5	2.0	4.5	47.0	49.3	1
II	5.72	19.00	3.20	1.56	1.80	3.0	5.5, 11.0, 14.5, 18.6	1.0	3.0	45.9	49.4	5
III	0.45	2.20	0.07	0.02	0.009	0.34	1.1, 2.4, 4.8	0.12	1.1	46.1	49.0	44
IV	0.35	0.93	0.07	0.06	0.01	0.12	1.0	0.7	1.2	50.6	52.1	83

Обозначения: c – концентрация кислотных центров; a – адсорбция, $p/p_s = 0.01$; Q – теплота адсорбции; s – удельная поверхность.

Кислотные свойства ионообменных смол обусловлены наличием групп $-\text{SO}_3\text{H}$ на стиролдивинилбензольной матрице катионита. Измерение суммарной кислотности образцов методом индикаторов Гаммета (табл. 3) и дифференцирование кислотных центров по силе показало, что на поверхности смол, главным образом, наблюдаются кислотные центры, характеризующиеся функцией кислотности $H_0 = 2.8$. Их доля из суммарной концентрации кислотных центров составляет более 50% для всех образцов. При этом образец I с максимальной концентрацией кислотных центров (145.7×10^{-7} моль/м²) обеспечивает высокую степень конверсии изобутилена (84 мас.%), а наименьшую концентрацию кислотных центров (1.54×10^{-7} моль/м²) имеет малоэффективный катализатор в синтезе МТБЭ, образец IV.

Экспериментальные данные по изучению пористой структуры представлены в виде кривых распределения диаметров пор по размерам на рис. 1. Образец IV является микропористым, диаметры пор составляют менее 2 нм. Для образца III помимо микропор характерны также узкие переходные поры диапазона 2–10 нм. Образцы II и I обладают порами с диаметрами от 2 до 20 нм. Образец I также имеет поры с диаметром более 20 нм.

Таким образом, наибольшую активность в процессе получения МТБЭ при одинаковых условиях проявляют образцы смол с более широкими порами 10/60 и 16/60 ($d > 10$ нм). Для узкопористых образцов, как 30/100 ($d < 2$ нм), значительное увеличение выхода продукта и конверсии сырья наблюдается при более высоких давлениях – 1.5 МПа. Очевидно, несмотря на небольшие размеры реагирующих молекул, пористая структура катализатора имеет немаловажное значение в изучаемом каталитическом процессе. Система крупных переходных пор облегчает процессы массопереноса в гранулах катализатора, что в свою очередь положительно сказывается на выходе целевого продукта и степени конверсии. В случае узкопористых образцов, где имеют место диффузионные торможения, вероятно, реакция не затрагивает внутреннюю поверхность, взаимодействие осуществляется на внешней поверхности и активность таких катализаторов понижена [7, 8].

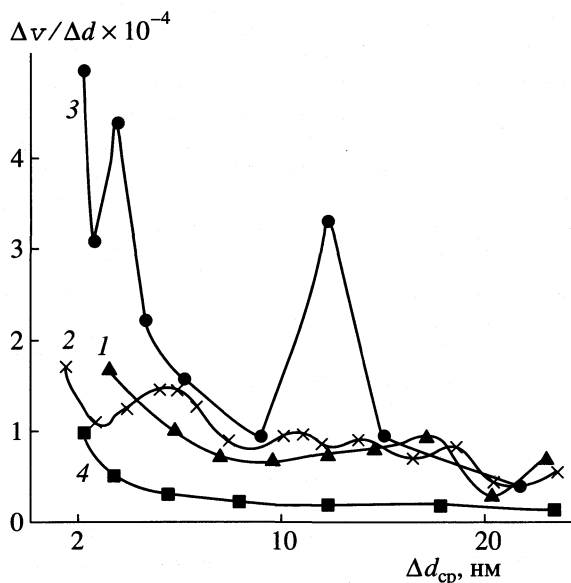


Рис. 1. Дифференциальное распределение диаметров пор по размерам: КУ-23-16/60 (1), КУ-23-10/60 (2), КУ-23-16/80 (3), КУ-23-30/100 (4).

Согласно имеющимся в литературе [9] сведениям, образование метил-трет-бутилового эфира происходит при взаимодействии молекул изобутилена с молекулами метанола, находящимися

в адсорбированном состоянии. В связи с этим представляло интерес изучить на выбранных образцах процесс адсорбции метанола и сопоставить полученные результаты с кислотными и каталитическими характеристиками.

Представленные на рис. 2 изотермы адсорбции метанола при 273 и 293 К относятся к изотермам третьего типа для образцов I и II, к смешанному типу – для III и ко второму типу – для образца IV, что хорошо согласуется с приведенными выше структурными свойствами образцов, так как указанные типы изотерм адсорбции на образцах I и II характерны для мезопористых сорбентов. На образцах IV и III наличие узких пор усиливает взаимодействие адсорбат-адсорбент, вид изотерм искажается, переходя из третьего типа во второй. Поскольку процесс синтеза МТБЭ осуществляется при относительно низких температурах (до 373 К), то можно предположить, что адсорбционные свойства в отношении метанола сохранятся для изученных образцов и в условиях катализа.

Анализ результатов адсорбционных измерений позволяет выявить особенности процесса адсорбции метанола на сульфокатионитных смолах типа КУ-23. Увеличение степени заполнения поверхности метанолом с повышением температуры от 273 до 293 К свидетельствует о наличии хе-

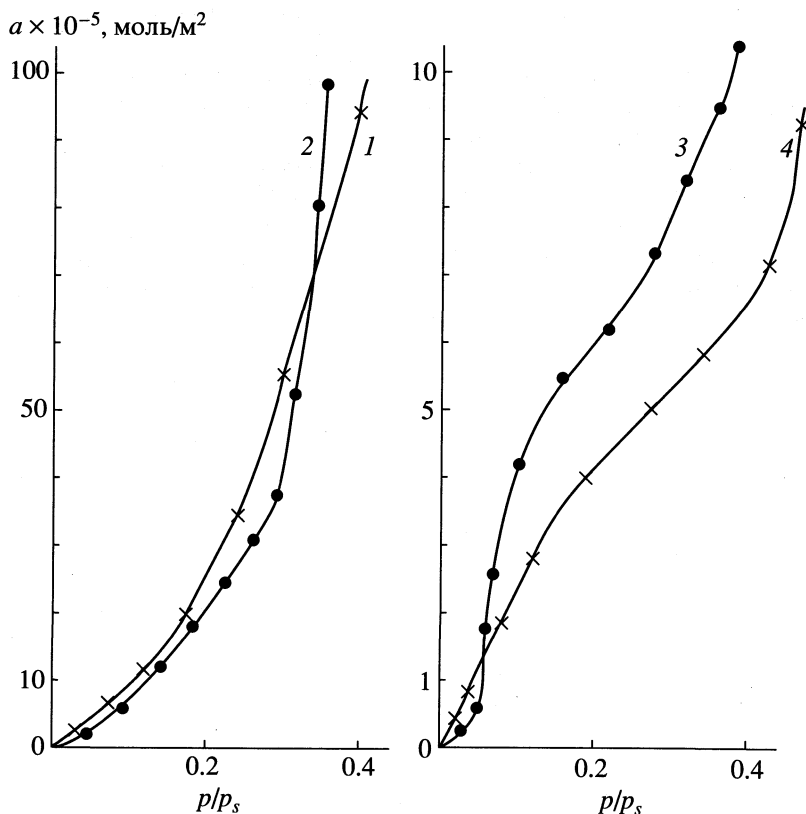


Рис. 2. Изотермы адсорбции метанола на катионитах КУ-23 при 293 К. Обозначения см. рис. 1.

мосорбции, что подтверждается величинами изостерических теплот адсорбции. Для всех образцов теплоты адсорбции при низких степенях заполнения ($p/p_s = 0.01$) на 7–12 кДж/моль выше теплоты конденсации метанола. С повышением температуры до 293 К начальные изостерические теплоты адсорбции метанола незначительно увеличиваются (табл. 3).

С увеличением p/p_s величина изостерической теплоты адсорбции монотонно снижается до значения теплоты конденсации адсорбата. Сопоставляя величину адсорбции (a) при малых степенях заполнения при относительном давлении 0.01 (табл. 3) с суммарной кислотностью поверхности, можно отметить, что концентрация кислотных центров всех образцов значительно меньше количества адсорбированного метанола, вероятно, в результате образования ассоциатов молекул метанола на кислотных центрах. Эти экспериментальные результаты указывают на то, что последующая адсорбция метанола обусловлена взаимодействием адсорбат–адсорбат и имеет кооперативный характер. На активных центрах поверхности происходит ассоциация молекул адсорбата с образованием агрегатов. Дополнительным подтверждением сольватирования кислотных центров молекулами метанола служат изотермы третьего типа на широкопористых образцах I и II, которые могут наблюдаться при неполном заполнении поверхности адсорбатом и образовании ассоциатов молекул сорбата вокруг активных центров сорбента [10].

Анализ полученных результатов позволяет сформулировать факторы, обуславливающие высокую активность изученных катионитов КУ-23 в отношении образования МТБЭ. Вероятнее всего, образование эфира происходит в результате взаимодействия изобутилена с метанолом, находящемся на поверхности в слабосвязанной ассоциативной форме, адсорбция которого осуществляется на кислотных центрах, характеризующихся

функцией Гаммета $H_0 = 2.8$. Именно такая сила кислотных центров обеспечивает, по-видимому, адсорбцию метанола в молекулярной форме, без диссоциации; наличие переходных пор в образцах дает возможность адсорбированной молекуле метанола образовывать ассоциаты молекул, связанных водородными связями. На узкопористых образцах катализаторов, где метанол прочнее связывается с поверхностью и затруднено образование ассоциатов, реализуется, главным образом, процесс образования димеров изобутилена, вследствие чего повышается степень конверсии изобутилена и снижается селективность процесса в отношении МТБЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Страхилева М.Н., Крымова Г.Н., Чаплиц Д.Н. и др. Производство метил-трет-алкиловых эфиров – высокооктановых компонентов бензинов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. С. 70.
2. Павлов С.Ю., Горшков В.А., Чуркин В.Н. // Хим. пром-сть. 1995. № 5–6. С. 9.
3. Аничкин А.И., Горшков В.А., Колобродов В.П., Павлов С.Ю. // Химия и техн. топлив и масел. 1998. № 2. С. 2.
4. Беринг В.П., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. 1957. № 1. С. 125.
5. Нечипоренко А.П., Буренина Т.А., Кольцов С.И. // Журн. общ. химии. 1985. № 9. С. 1907.
6. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. С. 183.
7. Черчес Б.Х., Шункевич А.А., Белоцерковская Т.Н., Елизаров Ю.Г. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 4. С. 623.
8. Полянский Н.Г. Катализ ионитами. М.: Химия, 1973. С. 214.
9. Gicquel A., Tork B. // J. Catal. 1983. V. 83. № 1. P. 9.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. С. 310.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 66.094.17

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НИТРО- И АЗОГРУПП В ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА

© 2001 г. О. В. Лефедова, В. П. Гостикин, М. В. Улитин

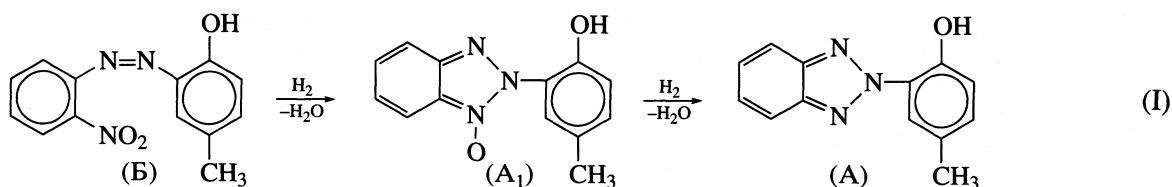
Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 21.08.2000 г.

Показано, что при гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола водород может присоединяться как по нитрогруппе, так и по азогруппе исходного соединения. Установлено, что продукт присоединения водорода по азогруппе, идентифицированный как 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензол, может в растворе перегруппировываться в N-оксид замещенного бензтриазола. Соотношение скоростей стадий гидрирования промежуточных продуктов и бензтриазольной перегруппировки определяет выход целевого продукта и зависит от природы и состава растворителя, в котором проводится процесс.

Гидрогенизация 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (Б) используется для получения 2,2'-гидрокси-5'-метилфенилбензтриазола (А) [1–3]. Основным промежуточным продуктом указанной реакции является N-оксид 2,2'-гидрокси-5'-метил-

фенилбензтриазола (A_1), который появляется в первые моменты времени от начала реакции. Гидрогенизация A_1 в основном начинается после того, как восстановится 80% Б и сопровождается появлением в растворе А:



Одновременно с основной реакцией происходит образование продуктов гидрирования нитрогруппы: 2-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (B_1), 2-амино-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензола (B_2) и продуктов гидрирования последнего – 2-фенилендиамина (A_2) и 3-амино-4-гидрокси толуола (Т), что приводят к снижению выхода А и A_1 .

В работах по исследованию кинетики и механизма гидрогенизации Б предполагалось, что A_1 получается путем бензтриазольной перегруппировки из соответствующих нитрозопроизводных (B_3) непосредственно на поверхности катализатора [4, 5]. Таким образом, предполагалось, что выход целевого продукта определяется стадиями гидрогенизации нитрогруппы и бензтриазольной перегруппировки, а гидрогенизация азогруппы происходит только в молекуле B_1 , т.е. на заключительной стадии реакции. Однако опыты по влиянию количества никеля Ренея на селективность гидрогенизации Б показали, что выход А и A_1 снижался с увеличением концентрации катализатора [6]. Это обусловлено тем, что бензтриазольная перегруппировка протекает не только

на поверхности гетерогенного катализатора, но и в объеме раствора. Поскольку нитрозопроизводного в объеме раствора обнаружено не было, можно предполагать образование и другого возможного предшественника A_1 .

Цель работы заключалась в том, чтобы выяснить соотношение скоростей гидрогенизации нитро- и азогруппы в индивидуальных соединениях в различных растворителях, а также обнаружить наличие в объеме раствора и идентифицировать промежуточное соединение, из которого возможно образование A_1 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование кинетических закономерностей жидкофазной гидрогенизации Б проводили в реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы по методике, описанной в [7]. В ходе эксперимента измеряли наблюдаемые скорости гидрогенизации волюмометрическим методом по объему поглощенного водорода, а также проводили анализ концентраций Б и A_1 в пробах, отобран-

ных из реактора в различные моменты времени реакции, спектрофотометрическим и полярографическим методами. Пробы анализировали также на наличие промежуточных продуктов реакции методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Кинетические опыты проводили при 303 К, когда скорость гидрогенизации Б и бензтриазольной перегруппировки были достаточно малы и позволяли исследовать начальную стадию гидрогенизации Б, определяющую общую селективность процесса по А [2, 3]. Отбор проб гидрогенизата и контроль за поглощением водорода осуществляли первые 5–6 мин, при общей длительности реакции 40–60 мин. Методика кинетического эксперимента исключала влияние внешнего массопереноса на наблюдаемую скорость реакции. Все опыты проводили при атмосферном давлении водорода в индивидуальных растворителях: толуоле, метаноле, морфолине, диметилформамиде (ДМФА), а также в смешанном растворителе метанол–вода–гидроксид натрия (0.66 мол. доли спирта, 0.025 М NaOH).

В качестве катализатора использовали скелетный никель, приготовленный обработкой сплава Ni–Al (состава 50 мас. % Ni : 50 мас. % Al со средним радиусом частиц 4.8 мкм) 7.5 М водным раствором гидроксида натрия по методике [7]. Активный катализатор отмывали от избытка гидроксида натрия сначала дистиллированной водой, затем спиртом и исследуемым растворителем. Средний радиус частиц катализатора находили из функций распределения числа частиц по радиусу, полученных на счетчике фирмы "Coultronics". Полученный по данной методике скелетный никель имел удельную поверхность $90 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$, пористость 0.45–0.5 $\text{см}^3/\text{см}^3$ и обладал высокой активностью в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Используемые растворители имели физико-химические характеристики, отвечающие справочным данным.

В качестве кинетической характеристики реакции жидкофазной гидрогенизации индивидуальных соединений и Б выбрана начальная скорость реакции $r_{\text{H}_2}^0$. Согласно [4, 7], величина $r_{\text{H}_2}^0$ соответствовала скорости реакции, когда распределение водорода, адсорбированного на поверхности катализатора, не отличалось от исходного, а концентрации промежуточных продуктов в реакционной среде были низки. Значения начальных скоростей определяли дифференцированием кинетических кривых аппроксимированных сглаживающей и интерполирующей сплайн-функцией. Погрешность в определении $r_{\text{H}_2}^0$ составляла 5–15% и зависела от погрешностей в измерении концентраций реагирующих веществ.

Анализ гидрогенизата проводился на спектрофотометре СФ-46 при толщине поглощающего слоя 1 см измерением оптической плотности рас-

творя при длине волны 510 нм, соответствующей максимуму поглощения Б. Для калибровки использовали хроматографически чистый Б и смешанный растворитель 2-пропанол–вода–гидроксид натрия. Определенная методом стандартных серий чувствительность анализа по Б составляла 1×10^{-5} М, а воспроизводимость результатов измерений была не ниже 3–3.5%.

Полярографическим методом в гидрогенизате определяли общую концентрацию гидрируемых соединений, содержащих нитрогруппу, а также А₁. Анализ проводили на полярографе ПУ-1 с ртутным капельным электродом в глициновом буфере с рН 7.0 и 12.0 в режиме переменного тока полярографии. Концентрации гидрируемых веществ находили с помощью калибровочного графика. Потенциалы полувольт измеряли относительно донной ртути. Потенциалы полувольт для нитрогрупп и А₁ составляли соответственно –0.45 и –1.3 В. Потенциал полувольты нитрогруппы был близок к потенциалам полувольт, соответствующих замещенным нитробензолам [8]. В области потенциалов –(0.4–0.6) В другие полярографические волны не обнаружены. Определенная методом стандартных серий чувствительность анализа по Б и А₁ составляла соответственно 1×10^{-5} и 5×10^{-5} М, а воспроизводимость результатов измерений концентрации была не хуже 3.5–4.5%. Данные анализа стандартных серий растворов Б полярографическим и спектрофотометрическим методами совпадали между собой в пределах погрешности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены значения скоростей гидрогенизации нитро- и азосоединений на скелетном никеле в индивидуальных растворителях, а также скорости гидрогенизации Б и выход А.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что более высокие скорости гидрогенизации нитробензола (Б₄) и 2-нитроанилина (А₃) по сравнению с азобензолом (Б₅) и 2-оксиметил-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (Б₆) наблюдается в толуоле. Скорость гидрогенизации Б при этом приблизительно равна сумме скоростей гидрогенизации нитро- и азогрупп, а выход А в толуоле не превышал 13%. Как правило, скорость гидрогенизации Б была выше, чем для индивидуальных соединений во всех рассматриваемых растворителях. Вероятно, это связано с тем обстоятельством, что оба реакционных центра находятся в одной молекуле и адсорбция Б обеспечивает контакт с адсорбированным водородом одновременно по обеим группам. Не исключено также взаимное влияние нитро- и азогрупп на их реакционную способность. Таким образом, на первых стадиях гидрогенизации Б водород может присоединяться одновременно как по нитро-, так и по азогруппам

Таблица 1. Значения начальных скоростей гидрогенизации ($r_{H_2}^0 \times 10^4$, моль/мин) нитро- и азосоединений, Б и выход А(α) на скелетном никеле в различных растворителях при 303 К (объем жидкой фазы 100 см³, количество реагента $(35 \pm 5) \times 10^{-4}$ моль)

Растворитель	Б ₄	А ₃	Б ₅	Б ₆	Б	α, %
Толуол	22 ± 2	22 ± 2	4 ± 0.5	8 ± 1	31 ± 2	10 ± 3
Метанол	5 ± 1	6 ± 0.5	5 ± 1	10 ± 1	22 ± 2	32 ± 2
ДМФА	5 ± 1	8 ± 0.5	4 ± 0.5	8 ± 0.5	16 ± 1	10 ± 2
Морфолин	8 ± 1	11 ± 1.5	13 ± 1	18 ± 1	18 ± 2	38 ± 3
Метанол–вода–NaOH	–	24 ± 3	–	13 ± 1	32 ± 2	72 ± 2

Обозначения: Б₄ – нитробензол, А₃ – 2-нитроанилин, Б₅ – азобензол, Б₆ – 2-оксиметил-2'-гидрокси-5'-метилазобензол.

соответствующих промежуточных соединений, о чем свидетельствуют приведенные ниже данные.

На рис. 1 представлены зависимости от времени концентрации Б, определенной спектрофотометрическим методом ($c_{сф}$) и суммарной концентрации нитросоединений, рассчитанных из данных полярографии ($c_{пол}$). Несовпадение кривых $c_{сф}$ и $c_{пол}$ свидетельствует о том, что наряду с Б образуется промежуточное соединение, содержащее нитрогруппу, в котором отсутствует хромофорная азогруппа. Разность значений $c_{сф}$ и $c_{пол}$ увеличивалась с ростом начальной концентрации Б и достигала 10–12% от значения c_B^0 .

Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что концентрация Б₇ с течением времени проходит через максимум, а в конце опыта стремится к нулю или достаточно малой величине. Можно предположить, что разность $c_{сф}$ и $c_{пол}$ равна концентрации промежуточного соединения, являющегося продуктом гидрогенизации азогруппы в молекуле Б, десорбирующегося затем в раствор. В растворе промежуточное соединение может частично превращаться в А₁, а при снижении концентрации Б и повторной адсорбции на катализаторе восстанавливаться до аминов. Таким соединением может быть нитрогидразопроизводное – 2-нитро-2'-гидрокси-5-метилгидразобензол (Б₇).

Приведенное выше заключение подтверждено экспериментально. Значение R_f для Б₇ по данным ТСХ составляет 0.42. Разделение проводили на пластинках “Silufoll”, подвижная фаза – смесь толуола с этилацетатом (объемное соотношение 10 : 1). При исследовании кинетики реакции гидрогенизации Б на скелетном никеле при 303 К на хроматограммах обнаружено слабое пятно со значением R_f , не совпадающим ни с одним известным ранее для промежуточных продуктов данной реакции [2–5]. При понижении температуры до 275 К интенсивность пятна резко возрастала. Это позволило смыть пятно с хроматографической пластинки и провести полярографический и спектрофотометрический анализ промежуточного ве-

щества. Для промежуточного соединения получено в 2-пропанол: $\lambda = 410$ нм, $\phi_{1/2} = -0.45$ В; для Б: $\lambda = 340$ нм, $\phi_{1/2} = -0.5$ В.

Таким образом, гидрирование азогруппы в молекуле Б приводило к значительному bathochromному смещению максимума поглощения, а потенциал полуволны незначительно отличался от потенциала Б. Поэтому при полярографическом анализе гидрогенизата волны Б и Б₇ перекрывались. Экспериментально доказано, что в гидрогенизате, полученном при проведении опыта при 275 К и отделенном от никеля Реня, концентрация Б₇ очень медленно снижалась с течением времени, а концентрация А₁ медленно возрастала. Добавление в гидрогенизат каталитических количеств водного раствора гидроксида натрия приводило к быстрому исчезновению Б₇ из раствора

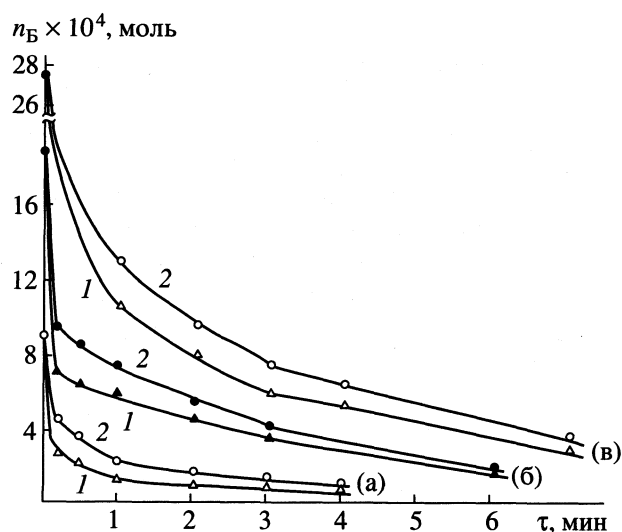


Рис. 1. Изменение во времени количества Б, определенных спектрофотометрическим (1) и полярографическим (2) методами при 303 К; количество катализатора 0.312 г; растворитель – метанол (100 см³), начальное количество Б в реакторе: а – 9.2×10^{-4} , б – 18.5×10^{-4} , в – 27.8×10^{-4} моль.

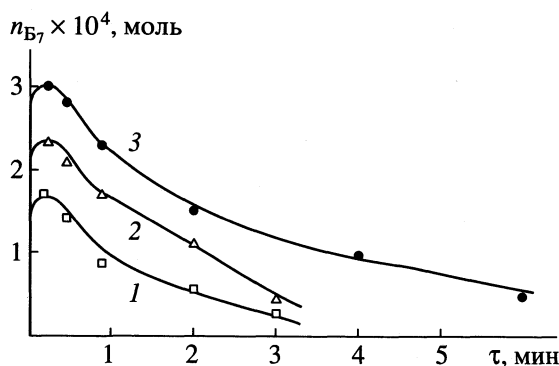
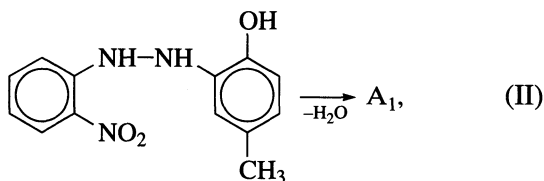


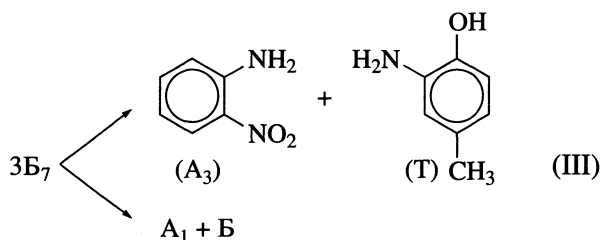
Рис. 2. Изменение количеств B_7 от времени реакции при гидрогенизации B в метаноле при 303 К; количество катализатора 0.312 г; объем растворителя 100 см^3 , начальное количество B в реакторе: 1 – 9.2×10^{-4} , 2 – 18.5×10^{-4} , 3 – 27.8×10^{-4} моль.

и такому же быстрому возрастанию концентрации A_1 . Контрольные опыты по гидрированию B в метаноле с добавкой водного раствора гидроксида натрия показали, что разность концентраций $c_{\text{сф}}$ и $c_{\text{пол}}$ близка к нулю на всем протяжении опыта. Следовательно, можно полагать, что гидроксид натрия является гомогенным катализатором циклизации B_7 в A_1 , протекающей в объеме раствора:



Возможность циклизации нитрогидразопроизводных в жидкой фазе обсуждалась в работах [9–11].

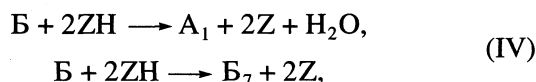
Следует также отметить, что в опытах при 275 К в гидрогените с помощью ТСХ обнаружен 2-нитроанилин (A_3), который может быть продуктом гидрогенизации азогруппы в молекуле B или гидроазогруппы в B_7 , а также продуктом дисмутации последнего, согласно схеме.



Для подтверждения возможности протекания реакции (III) раствор B_7 , полученный смыванием хроматографического пятна с $R_f = 0.42$, 2-пропанолом, выдерживали на свету при 303 К в течение 12 ч, а затем его анализировали методом ТСХ.

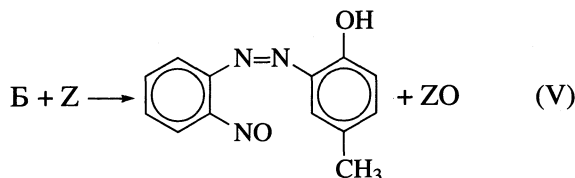
В растворе были обнаружены A_1 , B , A_3 и T . Возможность одновременного наличия всех четырех соединений объясняется протеканием реакции дисмутации B_7 , отмеченной в работе [12].

Таким образом, с большой степенью вероятности можно утверждать, что при гидрогенизации B в растворе происходит одновременное присоединение водорода как по нитрогруппе, так и по азогруппе с образованием B_7 . Десорбируясь в раствор, B_7 может гомогенно циклизоваться в A_1 . Протекание данной реакции доказано путем контроля за убылью концентрации B_7 и ростом концентрации A_1 в гидрогените, отделенном от катализатора при 303 К, методом ТСХ. Скорость гомогенного превращения B_7 в A_1 в метаноле, морфолине и ДМФА значительно меньше скорости гидрогенизации B_7 . Этот факт свидетельствует о том, что в условиях катализа большая часть B_7 будет в конечном итоге гидрироваться по нитро- и гидроазогруппам до конечных аминов – A_2 и T . Таким образом, только стадия получения B_7 не сможет обеспечить высокие концентрации A_1 в растворе. Следовательно, возможен параллельный путь образования A_1 при восстановлении нитрогруппы до нитрозопроизводного (B_8). При этом превращение может протекать непосредственно в адсорбционном слое, так как в гидрогените B_8 не зафиксирован. Более того, при анализе кинетических кривых, представленных на рис. 2, создается впечатление, что A_1 в первые 10–20 с возникает в результате взаимодействия молекул B с адсорбированным на поверхности катализатора водородом по уравнениям:



где Z – активный центр поверхности катализатора, ZH – активный центр катализатора, занятый водородом.

В работе [5] показано, что B может взаимодействовать с никелем Реня, с которого предварительно удален адсорбированный водород. Поэтому наряду со стадиями (IV) возможно протекание реакции дезоксигенирования нитрогруппы с образованием B_8 , качественно зафиксированным при отмывке катализатора 2-пропанолом:



Экспериментальные данные, характеризующие изменения разности концентраций $c_{\text{сф}}$ и $c_{\text{пол}}$ в индивидуальных растворителях и при различных

начальных концентрациях B приведены на рис. 2 и 3. Как следует из данных рис. 3, наибольшая концентрация B_7 наблюдается в морфолине, а наименьшая – в смешанном растворителе метанол–вода–гидроксид натрия (0.66 мол. доли метанола и 0.025 M NaOH). Метанол и ДМФА занимают промежуточное положение. Высокая концентрация B_7 в морфолине обусловлена, очевидно, высокой скоростью гидрирования азогруппы (см. табл. 1). В смешанном растворителе метанол–вода–гидроксид натрия, напротив, низкая концентрация B_7 (или его отсутствие) при низких концентрациях B обусловлена высокой скоростью циклизации B_7 в A_1 , несмотря на то, что скорости гидрирования азогруппы соизмеримы со скоростями гидрирования азосоединений в других растворителях.

Если принять, что A_1 и B_7 в начальный период времени (15–30 с) возникают в параллельных стадиях, а скорость циклизации B_7 в A_1 мала, то можно оценить вклад обоих направлений при гидрогенизации B по отношению $n_{B_7}/(n_{B_7} + n_{A_1})$. Указанные отношения приведены в табл. 2. Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что наибольший вклад превращения B в B_7 дают в морфолине и ДМФА. Однако в ДМФА это не приводит к росту выхода A_1 и A , вероятно, вследствие низкой скорости циклизации B_7 в A_1 . Действительно, по данным ТСХ, низкий выход A_1 и A в ДМФА обусловлен высоким выходом A_2 и T , в то время как количества B_1 значительно ниже, чем в толуоле. Высокая концентрация B_1 в толуоле по сравнению с другими растворителями обусловлена высокой скоростью восстановления нитрогруппы по сравнению с азогруппой (см. рис. 1).

Низкие значения отношений $n_{B_7}/(n_{B_7} + n_{A_1})$ для смешанного растворителя метанол–вода–гидроксид натрия обусловлены в основном высокой скоростью циклизации B_7 в A_1 , что в конечном итоге определяет высокий выход A_1 и A (см. табл. 1). Сочетание низкой скорости гомогенной циклизации B_7 в A_1 с высокой скоростью гидрогенизации промежуточных продуктов приводит к резкому снижению выхода A_1 и A . Использование протоносодержащих растворителей, способных вступать в кислотно-основные равновесия, например, алифатических спиртов или морфолина [13, 14], а также введение добавок-катализаторов кислотно-основного типа, например, гидроксида натрия, способствуют повышению выхода целевого продукта.

Учет присоединения водорода как по нитро-, так и по азогруппе в молекуле B , а также изучение закономерностей стадий гомогенных превращений промежуточных продуктов позволит более глубоко понять причины влияния растворителя на селективность отдельных стадий реакции и

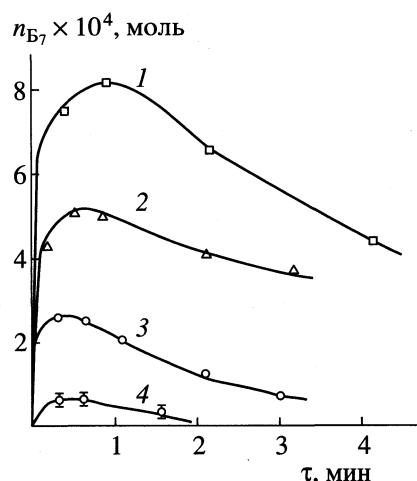


Рис. 3. Изменение количества B_7 от времени реакции при гидрогенизации B в различных растворителях: 1 – морфолин, 2 – ДМФА, 3 – метанол, 4 – смесь метанол–вода–NaOH; 303 К; объем растворителя 100 см³, количество катализатора 0.312 г; начальное количество B в реакторе: $(27.8 \pm 0.7) \times 10^{-4}$ моль.

всю реакцию последовательность в целом, даст возможность более детального изучения кинетики и проведения более строгого математического моделирования процесса.

Таблица 2. Влияние первоначального количества B и природы растворителя на соотношение количеств A и B в гидрогените за 15 с от начала опыта, $T = 303$ К

$n_0 \times 10^4$, моль	$n_{A_1}^0 \times 10^4$, моль	$n_{B_7}^0 \times 10^4$, моль	$n_{B_7}/(n_{B_7} + n_{A_1})$
Метанол			
9.2	2.0	1.8	0.5
18.5	3.5	2.2	0.4
27.7	6.0	2.8	0.3
36.9	8.0	4.5	0.4
Метанол–вода–NaOH			
9.4	3.4	0.1	≈0
19.2	3.1	0.5	0.1
29.1	5.0	0.8	0.1
Морфолин			
9.5	0.2	1.3	0.9
18.5	0.5	2.9	0.9
27.7	0.5	6.0	0.9
36.9	0.6	8.5	0.90
ДМФА			
9.2	0.1	1.5	≈1
18.2	0.0	2.0	≈1
27.9	0.0	5.2	≈1
36.9	0.1	3.7	≈1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заявка № 1494826 (Великобритания) МКИ СО 7 D 249/20, заявл. 13.05.76.
2. Лефедова О.В., Ефимов А.А., Звегинцева Г.Б. и др. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 2. С. 3.
3. Немцева М.П., Лефедова О.В., Лучкевич Е.Р., Гостикин В.П. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 4. С. 547.
4. Гостикин В.П., Лефедова О.В., Марочко А.В., Немцева М.П. // Там же. 1998. Т. 39. № 5. С. 750.
5. Лефедова О.В., Прохорова С.Н. // Межвуз. сб. науч. тр. "Вопросы кинетики и катализа". Иваново, 1985. С. 61–65.
6. Немцева М.П., Гостикин В.П., Лефедова О.В., Марочко А.В. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. № 5. С. 41.
7. Нищенкова Л.Г., Гостикин В.П., Тимофеева В.Ф. // Там же. 1980. Т. 23. № 12. С. 1496.
8. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. Л.: Химия, 1975. С. 216–240.
9. Лефедова О.В. // Журн. физ. химии. В печати.
10. Горностаев Л.М. // Soros Education J. 1996. № 4. С. 33.
11. Lund H., Kwee S. // Acta chem. Scand. 1968. V. 22. P. 2879.
12. Хоффман Р.В. Механизмы химических реакций. М.: Химия, 1979. 304 с.
13. Коппель И.А., Паю А.И. // Реакционная способность органических соединений. 1974. Т. 9. Вып. 1(39). С. 121.
14. Shock E., Heldeson H.S. // Gerohicm Cosmochim Acta. 1988. V. 52. P. 2009.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.13

**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОЗОНА
В БАРЬЕРНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ**

© 2001 г. М. П. Попович, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 09.10.2000 г.

Предложена новая модель образования озона из кислорода в барьерном электрическом разряде. Отмечено, что такой тип разряда представляет собой множество микроразрядов – стохастически и на короткое время возникающих между диэлектрическими барьерами. Процесс состоит из двух групп реакций: быстрая диссоциация кислорода и озона в канале микроразряда и относительно медленная кинетика образования O_3 за счет реакций: $O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$ и $O_3 + O \rightarrow 2O_2$.

Движение системы к стационарному уровню проходит через ряд микростационарных уровней, возникновение которых связано с расходом атомного кислорода. Стационарная концентрация озона и молекулярного кислорода характеризуется тем, что начальный и конечный состав озон-кислородной смеси в отдельном микроразряде совпадают. Исходя из этих предпосылок, выполнен расчет кинетики образования озона в одном микроразряде. Обнаружено согласие с экспериментальными данными.

Физическая структура барьерного разряда к настоящему времени в основном выяснена. Современное состояние вопроса можно найти в книгах [1, 2] и статьях [3–14]. Разряд состоит из отдельных микроразрядов, стохастически и кратковременно возникающих в зазоре между диэлектрическими барьерами. Длительность микроразряда равна $(1–5) \times 10^{-8}$ с [2, 3], переносимый заряд $(1–5) \times 10^{-10}$ Кл [2], радиус канала $(1–5) \times 10^{-2}$ см [8]. Кроме молекулярного кислорода и озона в каналах микроразрядов присутствуют атомы кислорода в основном и возбужденном состоянии, синглетный кислород $O_2(^1\Delta_g)$ и $O_2(^1\Sigma_g)$, возбужденные молекулы озона и др. [11].

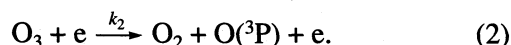
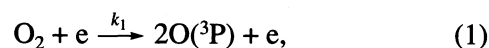
Химия образования озона не столь однозначна, в первую очередь из-за того, что не до конца известна температура в канале микроразряда. Вопрос подробнее освещен в наших работах [15–17]. Здесь отметим лишь, что по современным представлениям температура в микроразряде составляет 340–350 К [18] и, по-видимому, всего на несколько градусов выше измеренной калориметрическим методом [19], т.е. усредненной по всему объему зазора, в котором происходит разряд. Однако в некоторых работах [2, 10] утверждается, что при столь низких температурах расчет дает сильно завышенные стационарные концентрации озона.

В связи с этим нами была предложена новая модель образования озона в барьерном разряде [16, 17, 20], которая вводит понятие микро- и макростационарных концентраций озона и в которой по новому записывается условие стационарности. При таком подходе стационарные концентрации O_3 , равные экспериментально наблюдаемым ($10–$

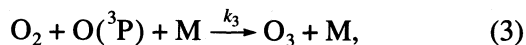
$15\% O_3$), получаются как раз при температурах 340–360 К.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы расчеты, выполненные для стационарного состояния, распространить на кинетику образования озона, т.е. рассмотреть изменение концентрации соответствующих частиц, начиная с чистого кислорода вплоть до стационарного состава озон-кислородной смеси. Расчет проводился для отдельного микроразряда. Кинетическую схему в упрощенном виде можно записать следующим образом.

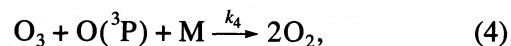
В канале микроразряда



После завершения микроразряда в адекватном объеме



$$k_3 = 1.12 \times 10^{-34} \exp(1020/RT), \text{ см}^6 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1};$$



$$k_4 = 1.9 \times 10^{-11} \exp(4600/RT), \text{ см}^6 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Реакции диссоциации кислорода и озона (1) и (2) идут до тех пор, пока микроразряд существует как электрическая система. Соответствующее время не превышает 0.05 мкс. После прекращения импульса тока в объеме, где проходил микроразряд, существуют молекулы, O_2 , O_3 и атомы кислорода $O(^3P)$, между которыми протекают ре-

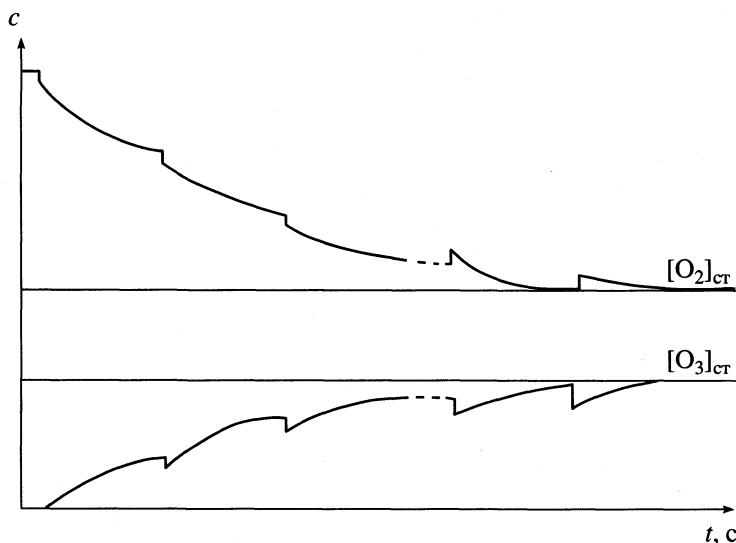


Рис. 1. Кинетика образования озона в барьерном разряде.

акции (3) и (4). Их характерное время в ~ 100 раз больше, чем время диссоциации. При 350 К оно составляет ~ 5 мкс. Другие частицы, например синглетный кислород, возбужденный озон и т.п. нас интересовать не будут, поскольку мы ограничены рамками схемы (1)–(4).

Наличие двух групп реакций: быстрых и медленных позволяет предложить следующую методику расчета. Реакции (1) и (2) будем считать мгновенными. Концентрации соответствующих частиц, образующихся сразу после окончания микропрохода, являются начальными для более медленных реакций (3) и (4). Кинетика этих относительно медленных процессов описывается системой уравнений:

$$\begin{aligned} d[\text{O}_3]/dt &= (k_3[\text{M}][\text{O}_2] - k_4[\text{O}_3])[\text{O}], \\ d[\text{O}_2]/dt &= (2k_4[\text{O}_3] - k_3[\text{M}][\text{O}_2])[\text{O}], \\ d[\text{O}]/dt &= -(k_3[\text{M}][\text{O}_2] + k_4[\text{O}_3])[\text{O}]. \end{aligned} \quad (5)$$

Из-за небольшого вклада энергии в микропроход и короткого времени его существования, диссоциация молекул в одном пробое незначительна (для кислорода она не превышает 0.5%). Процесс движения системы к стационарному состоянию показан на рис. 1. Вертикальными отрезками изображена диссоциация O_2 и O_3 . Плавные линии после каждого зубца отражают изменение концентрации этих молекул за счет реакций (3) и (4). В рамках предлагаемого механизма скорость вышеуказанных реакций уменьшается по мере расходования атомов кислорода. Затем, когда $[\text{O}] \rightarrow 0$, концентрации молекулярного кислорода и озона достигают насыщения и практически перестают изменяться. Такой состав смеси можно назвать микростационарным состоянием [16]. Оно, если пренебречь диффузией, продолжается до тех пор, по-

ка в данном элементе объема не произойдет следующий пробой, сопровождающийся диссоциацией O_2 и O_3 с последующими реакциями (3) и (4) и т.д.

После серии пробоев (шагов) приходим к состоянию, при котором концентрации молекулярного кислорода и озона до пробоя равны соответственно их концентрациям после завершения реакций (3) и (4). С этого момента состав смеси монотонно не меняется, а лишь колеблется вблизи некоторого уровня, который можно назвать макростационарным состоянием. Таким образом система переходит от чистого кислорода к макростационарному составу смеси озон–кислород через микростационарные составы. Обратим внимание на то, что микро- и макростационарные составы не означают равенства скоростей реакций (3) и (4): $k_3[\text{M}][\text{O}_2] = k_4[\text{O}_3]$; такое утверждение можно встретить в [2]. Учитывая, что концентрации молекулярного кислорода и озона за один пробой изменяются незначительно, в правой части уравнений (5) их (концентрации) можно считать постоянными. В то же время левые части уравнений отличны от нуля. Решая систему (5) в таком приближении, получим для одного пробоя

$$\begin{aligned} [\text{O}] &= [\text{O}]_0 \exp(-[k_3[\text{M}][\text{O}_2]_{\text{н}} + k_4[\text{O}_3]_{\text{н}}]t), \\ [\text{O}_3] &= [\text{O}_3]_0 + \frac{k_3[\text{M}][\text{O}_2]_{\text{н}} - k_4[\text{O}_3]_{\text{н}}}{k_3[\text{M}][\text{O}_2]_{\text{н}} + k_4[\text{O}_3]_{\text{н}}} [\text{O}]_0 \times \\ &\times \{1 - \exp(-[k_3[\text{M}][\text{O}_2]_{\text{н}} + k_4[\text{O}_3]_{\text{н}}]t)\}, \\ [\text{O}_2] &= [\text{O}_2]_0 - \frac{k_3[\text{M}][\text{O}_2]_{\text{н}} - 2k_4[\text{O}_3]_{\text{н}}}{k_3[\text{M}][\text{O}_2]_{\text{н}} + k_4[\text{O}_3]_{\text{н}}} [\text{O}]_0 \times \\ &\times \{1 - \exp(-[k_3[\text{M}][\text{O}_2]_{\text{н}} + k_4[\text{O}_3]_{\text{н}}]t)\}. \end{aligned} \quad (6)$$

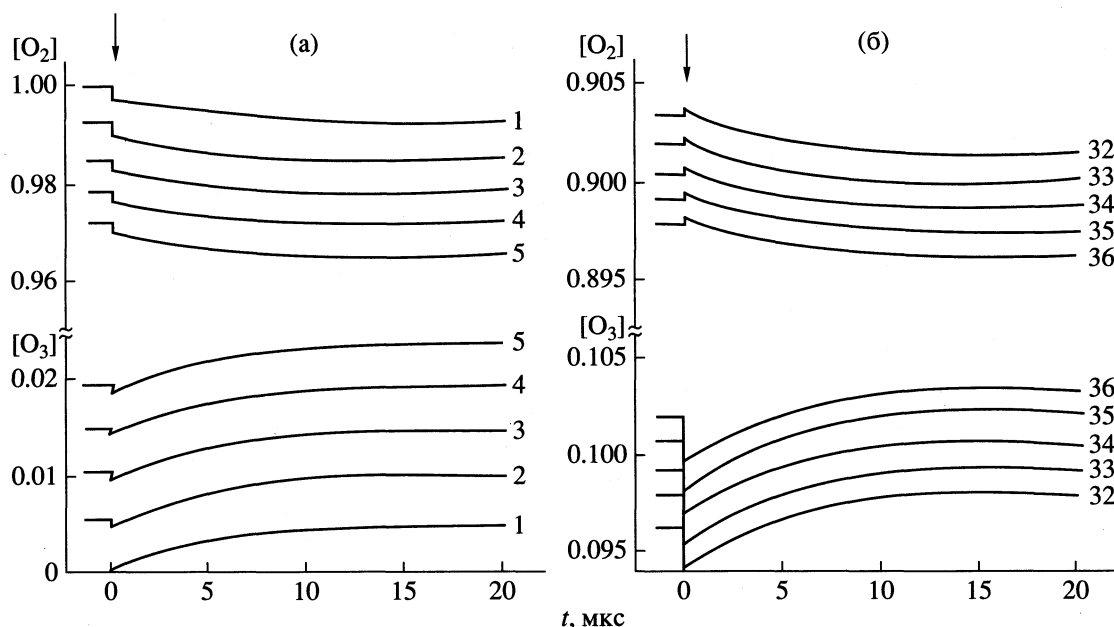


Рис. 2. Кинетика образования озона и расходования кислорода в микроразряде при 350 К, шаги 1–5 (а); 32–36 (б).

Здесь $[O]$, $[O_2]$ и $[O_3]$ – текущие концентрации соответствующих частиц, индексом “н” (начальные) обозначены концентрации частиц до пробоя, индексом “0” (нулевые) – концентрации сразу после пробоя, когда реакции (1) и (2) уже окончены, а реакции (3) и (4) только начинаются.

Подчеркнем еще раз, что выражения (6) справедливы для любого номера пробоя, отличаются лишь начальные условия, т.е. нулевые концентрации атомного и молекулярного кислорода и озона. Обозначим через K_1 и K_2 долю диссоциированных молекул O_2 и O_3 соответственно. Тогда имеем систему очевидных равенств:

$$\begin{aligned} [O]_0 &= 2K_1[O_2]_n + K_2[O_3]_n, \\ [O_2]_0 &= (1 - K_1)[O_2]_n + K_2[O_3]_n, \\ [O_3]_0 &= (1 - K_2)[O_3]_n. \end{aligned} \quad (7)$$

Константа K_1 проще всего может быть вычислена по вкладу энергии в микроразряд. По данным Гибалова [9], $K_1 \sim 10^{-5}$ Дж. Если константа K_1 меньше, как полагают в некоторых других работах, то число шагов движения системы к равновесию увеличится, но принципиально расчет останется тот же.

Полагая ширину разрядного промежутка в барьерном разряде равной 1 мм, диаметр канала микроразряда 0.5 мм находим, что объем канала равен $\sim 2 \times 10^{-4}$ см³, а число молекул в канале при комнатной температуре и давлении 1 атм составит $\sim 5 \times 10^{15}$. Энергия диссоциации молекулы кислорода равна 5.2 эВ или 8.3×10^{-19} Дж. Полагая,

что вся вкладываемая в разряд энергия идет на диссоциацию, можно найти число диссоциаций

$$10^{-5}/8.3 \times 10^{-19} = 1.2 \times 10^{13},$$

и долю диссоциированных молекул

$$1.2 \times 10^{13}/5 \times 10^{15} = 2.4 \times 10^{-3}.$$

Точность такой оценки невелика, в первую очередь, из-за неопределенности объема канала и из-за того, что не ясно, какая часть энергии идет на диссоциацию. В большинстве расчетов мы полагали $K_1 = 2.5 \times 10^{-3}$. По данным [2], $K_2 = (5-20)K_1$, т.е. имеет порядок величины 2.5×10^{-2} . На форму кинетических кривых влияют также величины k_3 и k_4 , которые находятся для данной температуры из уравнений (3) и (4). Вычисления проводились по формулам (6) и (7). При расчете кинетики образования озона в первом пробое начальная концентрация (парциальное давление) кислорода полагалась равной единице, начальная концентрация озона соответственно равна нулю. Конечные концентрации для первого пробоя (т.е. концентрации при $t \rightarrow \infty$), как уже говорилось, взяты начальными для второго шага и т.д.

Поскольку образование озона происходит с уменьшением числа молекул, то объем, в котором осуществлялся микроразряд, в ходе реакции изменяется. Это изменение в пределах одного шага никак не учитывалось. Однако, при переходе к следующему шагу вводился поправочный коэффициент, так что сумма начальных концентраций озона и кислорода для любого шага равнялась единице. Шаги 1–5 и 32–36 при 350 и 422 К приведены соответственно на рис. 2 и 3. Процессы дис-

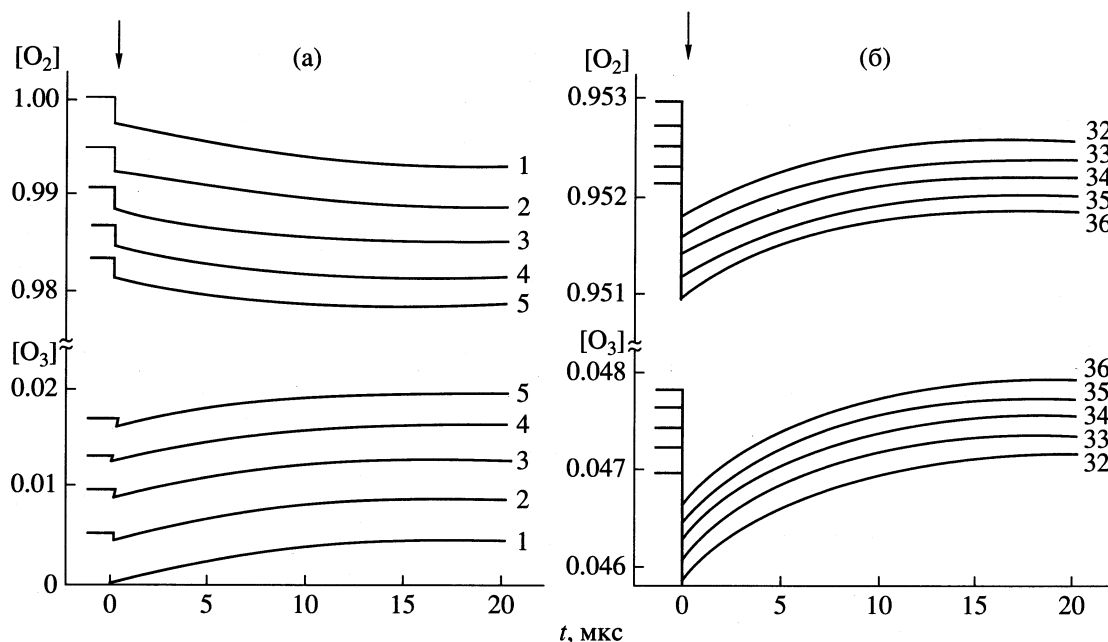


Рис. 3. Кинетика образования озона и расходования кислорода в микроразряде при 422 К, обозначения см. рис. 2.

социации изображаются вертикальными отрезками. Момент пробоя показан стрелкой. Каждая группа шагов, в отличие от рис. 1, приведена к общему началу, так что соответствующие процессы диссоциации накладываются друг на друга. Кривые расходования кислорода и образования озона соответствуют реакциям (3) и (4), они достигают микростационарного уровня примерно через 5–10 мкс (рис. 2, 3). Номера шагов обозначены цифрами. Обратим внимание, что при первых шагах расчета как для температуры 350, так и для 422 К, непосредственно после пробоя наблюдается скачкообразное уменьшение кислорода и дальнейшее медленное его уменьшение вплоть до выхода на стационарный уровень (рис. 2а, 3а). Первый процесс связан с тем, что концентрация озона при первых шагах мала и $K_2[O_3]_н < K_1[O_2]_н$ (см. второе уравнение системы (7)), второй – с тем, что в третьей формуле системы (6)

$$k_3[M][O_2]_н > 2k_4[O_3]_н. \quad (8)$$

Для шагов 32–36 картина расходования кислорода изменяется. При 350 К (рис. 2б) в начальном скачке происходит рост концентрации кислорода, это означает, что $K_2[O_3]_н > K_1[O_2]_н$, в то же время неравенство (8) продолжает выполняться. При 422 К концентрация кислорода в начальный момент времени падает, а затем растет до насыщения (рис. 3б). Рост концентрации O_2 после пробоя начинается с 17-го шага и связан с тем, что неравенство (8) меняется на обратное. Что касается озона, то его концентрация растет от шага к шагу, но рост, с увеличением номера шага, постоянно замедляется. Так при температуре 422 К на 36-м шаге (рис. 3б)

относительная разница между начальной и конечной концентрациями озона составляет всего 0.2%, т.е. система находится вблизи макростационарного состояния. Дальнейшие шаги почти не увеличивают содержания озона в смеси, так как образованный в данном шаге озон практически весь разлагается при диссоциации в начале следующего шага. Несколько большее количество шагов необходимо совершить, чтобы достичь состава, близкого к макростационарному при температуре 350 К – разница между начальной и конечной концентрацией озона, равной 0.1%, достигается на 80-м шаге.

Если требуется определить состав смеси непосредственно в макростационарном состоянии, то нет необходимости последовательно рассчитывать кинетику для каждого шага. Достаточно учесть, что условие макростационарности для данного микроразряда состоит в том, что начальный и конечный состав озono-кислородной смеси совпадают

$$[O_3, O_2]_н = [O_3, O_2]_к = [O_3, O_2]_{ст}.$$

Тогда, устремив время во втором уравнении системы (6) к бесконечности и принимая во внимание равенства (7), получим

Из двух последних равенств, как более подробно показано в наших работах [16, 17, 20], можно получить формулу:

$$\begin{aligned} & ([O_3]_{ст} - [O_3]_0) / [O]_0 = \\ & = K_2[O_3]_{ст} / (2K_1[O_2]_{ст} + K_2[O_3]_{ст}) = \\ & = (k_3[M][O_2]_{ст} - k_4[O_3]_{ст}) / (k_3[M][O_2]_{ст} + k_4[O_3]_{ст}). \end{aligned}$$

Из двух последних равенств, как более подробно показано в наших работах [16, 17, 20], можно получить формулу:

$$k_3[M]/k_4 = [O_3/O_2]_{ст}(1 + K_2/K_1[O_3/O_2]_{ст}). \quad (9)$$

Уравнение (9) устанавливает зависимость стационарной концентрации озона от температуры. Предположим, что относительная объемная концентрация O_3 равна 15%, т.е.

$$[O_3]/([O_2] + [O_3]) = 0.15,$$

тогда $[O_3]/[O_2] = 0.176$; для $K_2/K_1 = 10$ из уравнения (9) имеем $k_3[M]/k_4 = 0.486$, что соответствует ~ 340 К. Температуре 350 соответствует 13.1% O_3 , а 422 К – 5.2% O_3 . Таким образом при относительно низких температурах, которые по современным представлениям развиваются в каналах микроразрядов, расчетные концентрации озона согласуются с экспериментальными.

В реальном барьерном реакторе возникает множество микроразрядов, в каждом из которых происходят процессы, аналогичные описанным выше. При пробоях, возникающих в чистом кислороде (начало кинетики), в каналах микроразрядов уже через ~ 10 мкс устанавливается микростационарное состояние и состав смеси перестает изменяться. Диффузией озона и атомного кислорода из канала микроразряда пренебрегаем. Поскольку площадь барьеров, где происходили пробои, при малых временах мала, по сравнению с площадью всего разрядного промежутка, то вторичные пробои в одно и то же место маловероятны и усредненная по всей зоне разряда концентрация озона возрастает пропорционально времени. По мере возрастания количества пробоев возрастает вероятность последовательного попадания двух и более микроразрядов в данный элемент объема и микростационарная концентрация в этом объеме увеличивается более медленно. Так как при одном пробое изменение концентрации невелико, невелико и различие в составе смеси между любыми точками разрядной зоны. Другими словами, образование озона на макроуровне происходит достаточно равномерно, без значительных градиентов между различными участками реактора. Время достижения макростационарного состава, усредненного по всему объему, зависит от конкретных параметров барьерного разряда: напряжения, частоты тока, ширины разрядного проме-

жутка и т.д. Соответствующий расчет является отдельной задачей и не входит в настоящее исследование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов Ю.В., Вобликова В.Д., Пантелеев В.А. Электросинтез озона. М.: Изд-во МГУ, 1987.
2. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989.
3. Багиров М.А., Нуралиев Н.Э., Курбанов М.А. // Журн. теор. физ. 1972. Т. 43. № 3. С. 629.
4. Багиров М.А., Курбанов М.А., Шкилев А.Д., Нуралиев Н.Э. // Там же. 1971. Т. 41. № 6. С. 1287.
5. Багиров М.А., Бурзиев К.С., Курбанов М.А. // Там же. 1979. Т. 49. С. 339.
6. Braun D., Gibalov V., Pietsch G. // Plasma, P. Sources Sci. Technol. 1992. V. 1. P. 166.
7. Гибалов В.И. // Журн. физ. химии, 1994. Т. 68. № 5. С. 926.
8. Гибалов В.И., Пич Г. // Там же. 1994. Т. 68. № 5. С. 931.
9. Гибалов В.И., Пич Г. // Там же. 1994. Т. 68. № 6. С. 1130.
10. Гибалов В.И. // Там же, 1994. Т. 68. № 6. С. 1136.
11. Eliasson B., Hirth M., Kogelchatz Z.U. // KLR 86–140C Brown–Boveri Forschungscentrum CH–5405 Baden–Dattwil, 1986.
12. Shepeliuk O., Kozlov K., Monyakin A. et al. // Prog. 4th Int. Symp On High Pressure Low Plasma Chem. Bratislava, Slovakia, 1993. P. 153.
13. Kozlov K., Shepeliuk O., Samoilovich V. // Proc. 11th Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications. Japan. Tokyo. 1995. V. 2. P. 142.
14. Kozlov K., Pietsch G. // Proc. 5-th Int. Symp. on High Pressure Low Plasma Chem; Mikovy Czech Republica. 1996. P. 215.
15. Попович М.П., Самойлович В.Г., Филиппов Ю.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1962. № 5. С. 5.
16. Попович М.П., Егорова Г.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии, 1998. Т. 72. № 7. С. 1170.
17. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998.
18. Vagi S., Tabata N. // Trans. Electr. Eng. Jap. 1976. V. 96B. № 11. P. 569.
19. Филиппов Ю.В., Емельянов Ю.М. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 1. С. 181.
20. Popovich M.P., Lunin V.V. // Regional Conference on Ozone Generations and Application to Water and Waste Treatment. Moscow, 26–28 May. 1998. P. 71.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 547.466+577.33/34

ДЛИТЕЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
В ХОДЕ АМИНО-КАРБОНИЛЬНОЙ РЕАКЦИИ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2001 г. В. Л. Воейков, В. В. Колдунов, Д. С. Кононов

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

Поступила в редакцию 13.12.2000 г.

Показано, что при протекании реакции Майяра между карбонильными и аминокислотами в водных растворах при комнатной температуре наблюдаются продолжительные периодические и апериодические колебания фотонной эмиссии. Установлено, что аскорбат, а также ионы переходных металлов в микромолярных концентрациях существенно влияют на кинетику хемилюминесценции, что свидетельствует о важной роли цепных процессов окисления в появлении колебательных режимов хемилюминесценции. Сделан вывод, что в целом возникновение колебаний, а также их продолжительность и амплитуда зависят от содержания кислорода и скорости его диффузии, состава и концентраций исходных реагентов, pH, присутствия переходных металлов и антиоксидантов.

Исследованию нелинейных динамических систем и, в частности, колебательных химических реакций уделяется в настоящее время значительное внимание. В случае жидкофазных колебательных реакций классическим примером неорганической колебательной системы является реакция Белоусова–Жаботинского (БЖ) [1]. Выявленные в ходе ее изучения кинетические закономерности позволили предсказать и обнаружить множество новых неорганических колебательных систем, в которых важнейшими интермедиатами выступали не только галогенсодержащие соединения [2]. Иная ситуация сложилась при изучении органических колебательных систем (подразумеваются неэлектрохимические колебательные реакции). Впервые их существование было обнаружено достаточно давно в ходе изучения гликолиза [3] и пероксидаз-оксидазной (ПО) реакции [4], однако, первое описание ферментативной органической колебательной системы появилось лишь в 1983 г. [5]. Оказалось, что окисление бензальдегида молекулярным кислородом при температуре выше 55°C в присутствии кобальт- и бромид-ионов может сопровождаться колебаниями окислительно-восстановительного потенциала, концентраций растворенного кислорода и ионов Co^{3+} .

В настоящее время принято считать, что большинство известных колебательных реакций включает подсистемы типа активатор–ингибитор, в которых активатор обладает способностью автокаталитически размножаться. В распределенных нелинейных системах без перемешивания наличие таких подсистем может приводить к спонтанному образованию стационарных диссипативных структур или к волновым процессам [6]. Более того, для многих неорганических и органических

нелинейных систем требуется присутствие значительного количества ионов переходных металлов, выступающих в этих системах в качестве “дополнительных” катализаторов.

Поначалу регистрация хемилюминесценции (ХЛ) рассматривалась лишь как удобный метод для выявления и анализа колебательных реакций в газовой фазе. Однако выяснилось, что некоторые жидкофазные колебательные реакции, например, БЖ- [7] и ПО-реакции [8], также сопровождаются колебательным поведением фотонной эмиссии. Считается, что к ХЛ в видимой области могут приводить достаточно экзотермические процессы, поэтому ХЛ, в первую очередь, характерна для окислительно-восстановительных процессов и, в частности, окисления органических веществ кислородом [9]. Именно такого рода процессы протекают в ходе реакции Майяра (амино-карбонильная реакция) [10, 11].

Реакция Майяра (РМ) в водной фазе представляет собой сложный многостадийный процесс. Первоначально РМ обозначала взаимодействие аминокислот, пептидов или белков с углеводами [12], но теперь это понятие расширилось [10, 11] и объединяет взаимодействие между разнообразными аминок- и карбонилсодержащими соединениями с образованием шиффовых оснований, приводящее в конечном итоге к появлению окрашенных продуктов (рис. 1).

Таким образом, химизм реакции может сильно отличаться в зависимости от строения исходных аминных и карбонильных компонентов. Значительное влияние на ход реакций оказывают также условия, в которых протекает процесс (pH, температура, присутствие ионов переходных металлов, кислорода и др.). Так, в случае углеводов

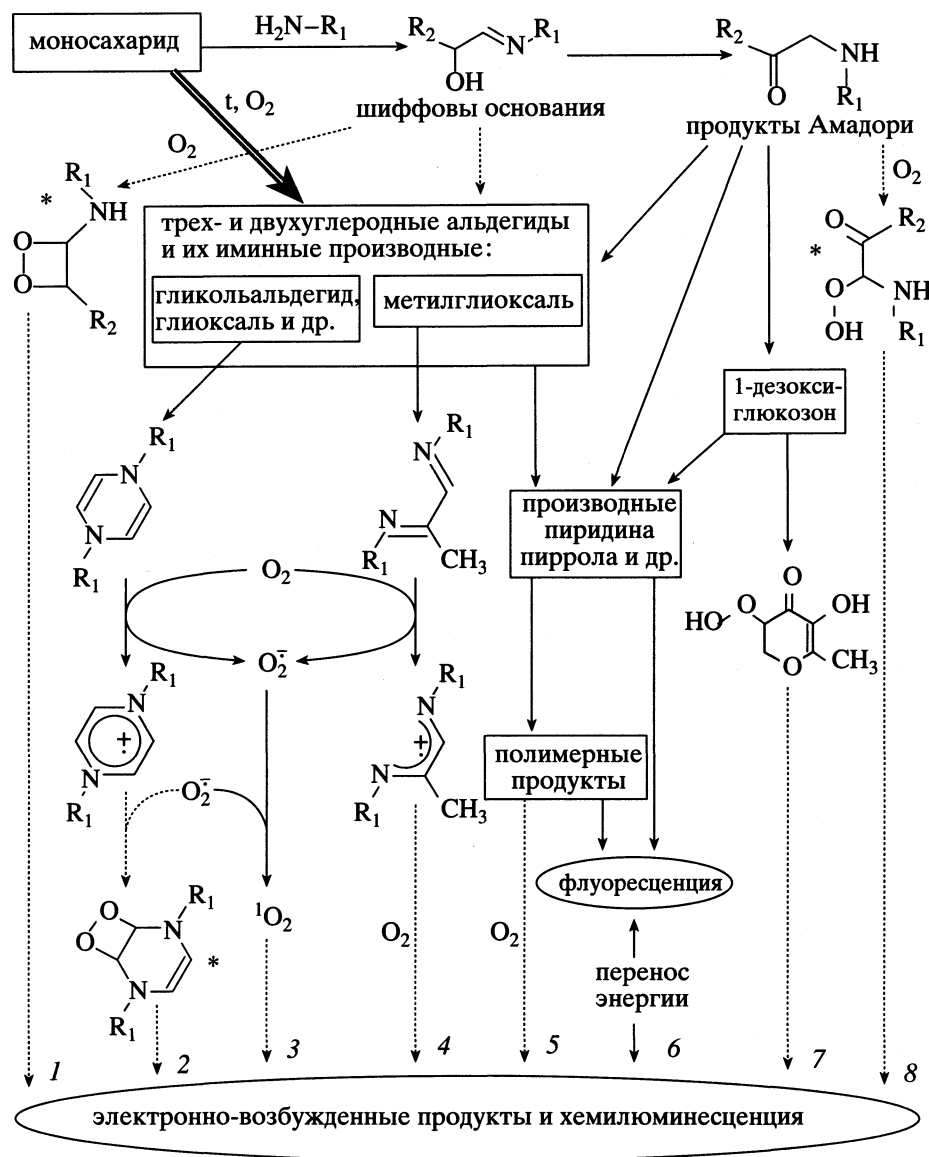


Рис. 1. Основные направления реакции Майяра, а также возможные пути, приводящие к генерации электронно-возбужденных состояний (сплошными стрелками указаны установленные реакционные пути, пунктирными – предполагаемые; звездочкой отмечены гипотетические промежуточные продукты).

образующиеся на первой стадии шиффовы основания могут далее реагировать двумя путями. Во-первых, они способны претерпевать перегруппировку Амадори с образованием продуктов Амадори (кетаминов), из которых в дальнейшем могут возникнуть различные дикарбонилы (глюкозоны, метилглиоксаль, диацетил и др.), разнообразные гетероциклические соединения (производные фурана, пирана, пиразина, пиррола, пиридина и др.) и, наконец, полимерные продукты (меланоидины) [13]. Другой путь заключается в расщеплении шиффовых оснований с образованием трех- и двухуглеродных альдегидов и их иминных производных (метилглиоксаль, глицеральдегид, гликольальдегид, глиоксаль и др.) [14]. Далее из этих ин-

термедиатов образуются гетероциклические и полимерные продукты. Следует отметить, что расщеплению шиффовых оснований благоприятствуют щелочные условия. Кроме того, в щелочных условиях происходит интенсивная наработка гетероциклических соединений, тогда как высокомолекулярные продукты практически не образуются [10]. Интересно, что переходные металлы ускоряют образование окрашенных и полимерных продуктов [15].

В аэробных условиях описанная картина реакционных путей дополняется реакциями окисления промежуточных продуктов молекулярным кислородом. Окисление органических соединений кислородом нередко протекает по свободноради-

кальному цепному механизму [16]. Показано, что в ходе РМ образуются пероксид водорода [17], гидропероксиды (например, 3-гидрокси-5-гидроперокси-2-метил-5-гидропиран-4-он [18] (см. рис. 1)) и другие активные формы кислорода (супероксиданион-радикал [19], синглетный кислород [20]). Более того, методом ЭПР было также обнаружено присутствие различных радикалов (пиразиневый катион-радикал [21], макрорадикалы [22], метилглиоксаль-диалкилиминкатион-радикал [19]).

В результате реакций окисления с участием свободных радикалов генерируются электронно-возбужденные продукты. Как правило, ХЛ в ходе РМ между углеводами и аминосоединениями изучается при высокой температуре (60–100°C) [20, 23–25]. Однако в ряде работ ХЛ была зарегистрирована и при комнатной температуре, правда для этого все-таки требовалось кратковременное предварительное нагревание амино-карбонильной смеси при 80–100°C [26–28]. В настоящее время рассматриваются два механизма появления ХЛ в ходе РМ: диоксетановый и свободнорадикальный. Первый привлекателен высоким квантовым выходом возбуждения, второй – высокой вероятностью при протекании свободнорадикальных цепных реакций. Предполагается, например, что диоксетаны возникают из шиффовых оснований (рис. 1, путь 1) или в ходе окисления пиразиниевого кольца (путь 2) [25], а свободные радикалы – в ходе цепного окисления продуктов Амадори (путь 8) [20]. При этом образование синглетного кислорода и его димеров (путь 3) может быть связано как с первым, так и со вторым (реакция диспропорционирования супероксиданион-радикала или пероксильного радикала) механизмом.

Следует отметить, что по спектру ХЛ нельзя сделать однозначных выводов об источнике ХЛ, так как необходимо учитывать возможность излучательного и безызлучательного переноса энергии на окружающие флуоресцентные продукты с последующим излучением в более длинноволновой области спектра (путь 6) [25].

В этой работе мы впервые представляем данные о том, что РМ, протекающая при комнатной температуре в водных щелочных растворах аминных (амины, аминокислоты, аминоспирты) и карбонильных (глюкоза, рибоза, метилглиоксаль) соединений, может сопровождаться длительными периодическими и аperiodическими колебаниями ХЛ. Также рассматривается влияние кислорода и скорости его диффузии, перемешивания, ионов меди и аскорбата на кинетику развития ХЛ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилглиоксаль был приобретен в ICN Pharmaceuticals, Inc. Остальные реактивы фирм “Serva” (неорганические соли, аминокислоты), “Merck”

(моносахариды, этаноламин) и “Sigma” (аминокислоты, метиламин, аскорбат). Все растворы готовили на дистиллированной деионизованной воде, очищенной по технологии Milli-Q (Millipore, США).

Водные растворы метилглиоксала в щелочном буфере (карбонатный при pH 9.5–10.9; фосфатный при pH 11.0–11.9) смешивали с водными растворами аминосоединений. С помощью растворов NaOH доводили pH до необходимого значения. При использовании вместо метилглиоксала углеводов (глюкозы, рибозы) растворы моносахаридов в фосфатном буфере (pH 11.0–11.9) предварительно выдерживали при 90°C в водяной бане в течение 3–5 мин, а затем быстро охлаждали до комнатной температуры. В экспериментах по изучению влияния ионов переходных металлов и антиоксидантов к растворам добавляли CuCl₂ и аскорбат. Полученные растворы в объеме от 2 до 20 мл заливали в цилиндрические флаконы, сделанные из различных материалов, с целью исключить эффект поверхности. Образцы неподвижно устанавливали в камере жидкостного сцинтилляционного счетчика Mark II (Nuclear, Chicago, США), допускающей свободный газообмен с воздухом. Счетчики имели ФЭУ (EMI 9750QB/1 (Англия)) с диапазоном чувствительности от 300–600 нм и максимальной чувствительностью при 420 нм. ХЛ регистрировали в режиме счета одиночных фотонов с высоким временным разрешением (0.1–0.2 мин) в течение нескольких часов при комнатной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характерные кривые развития ХЛ в системах углеводов–глицин и метилглиоксаль–глицин представлены на рис. 2. Как видно, существуют некоторые отличия в развитии ХЛ двух этих систем: значительное различие в интенсивности, наличие хорошо выраженного первого пика в системе метилглиоксаль–глицин, первоначальное падение ХЛ в системе углеводов–глицин, вызванное, по-видимому, предварительным нагреванием раствора углевода. Тем не менее, в обеих системах колебания проявляются через ~3–5 ч после объединения растворов. При этом и в первой, и во второй системе могут возникать как периодические, так и аperiodические режимы, а иногда и последовательные переходы из одного типа колебаний в другой (рис. 3). Фурье-анализ различных временных рядов в случае периодических колебаний определял период колебаний ~20–40 мин, тогда как в случае хаотических колебаний спектральная плотность концентрировалась в области 5–60 мин.

Длительность и амплитуда колебаний зависели от состава и концентраций исходных реагентов, pH, перемешивания, присутствия ионов меди, объема образцов и площади поверхности, через

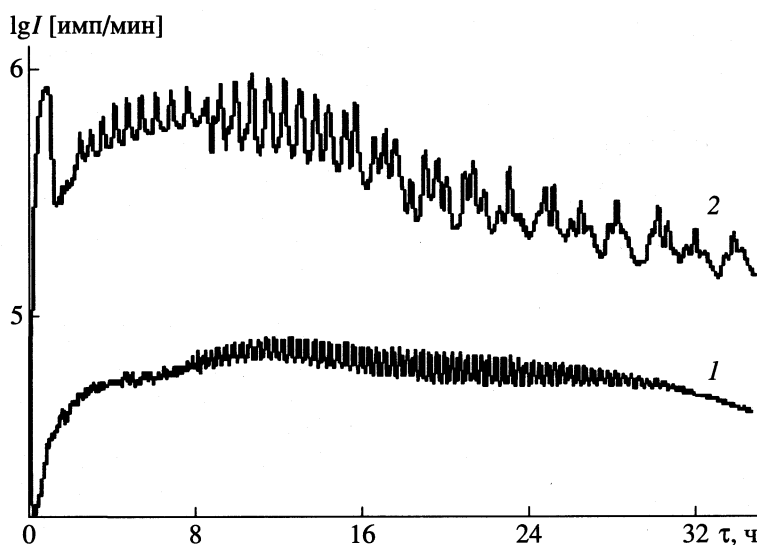


Рис. 2. Кинетика развития хемилюминесценции в различных реакционных системах: 1 – глюкоза–глицин (60 мМ, 60 мМ; 20 мл, рН 11.0), 2 – метилглиоксаль–глицин (10 мМ, 30 мМ; 20 мл, рН 10.6).

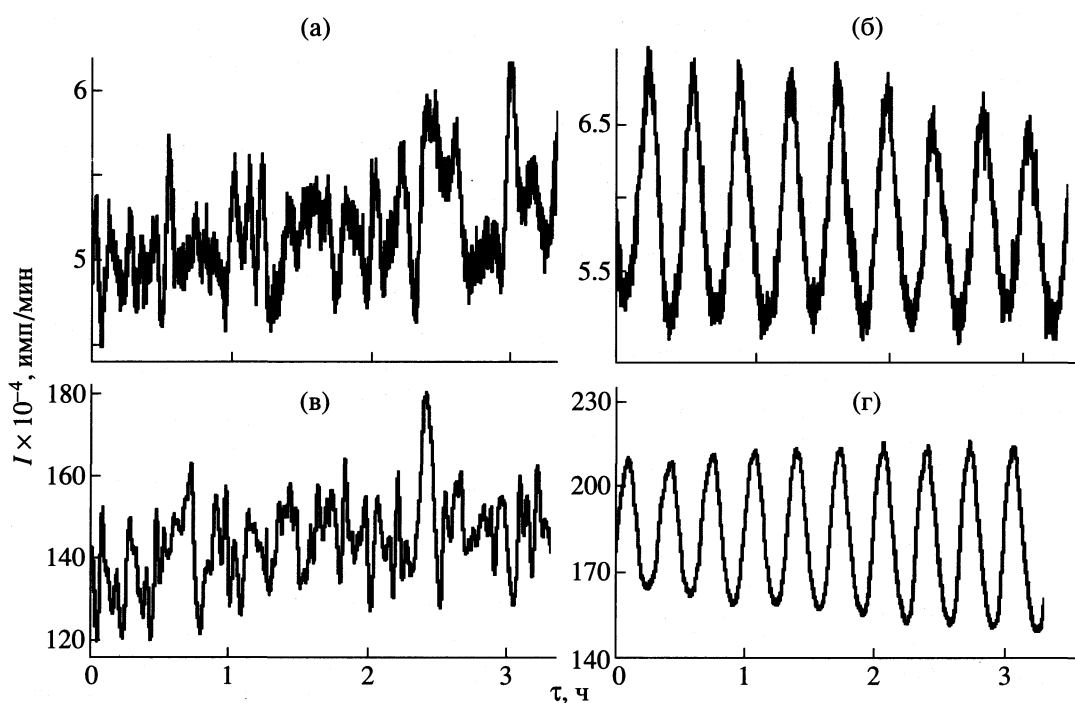


Рис. 3. Различные типы колебательных режимов хемилюминесценции в системах углеводов–глицин (а, б) и метилглиоксаль–глицин (в, г).

которую происходила диффузия кислорода в систему. Аналогичные колебания были обнаружены и при использовании других аминокислот. Однако оказалось, что в случае метилглиоксала колебания возникали с глицином, лизином, β-аланином, метиламином, этаноламином и не обнаруживались с α-аланином, аспарагином, глутамином. В то же время при использовании углеводов

колебания регистрировались со всеми перечисленными аминокислотами. В связи с этим мы заключили, что в случае метилглиоксала существуют определенные требования к строению углеводородной цепи аминокислоты, а именно, колебания ХЛ появляются только при наличии незамещенного метиленового звена в первом положении относительно аминокислотной группы.

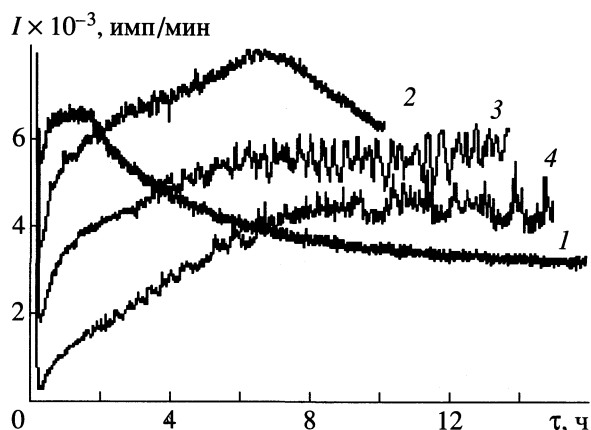


Рис. 4. Развитие ХЛ в системе глюкоза–глицин–CuCl₂ (60 мМ, 60 мМ, 1 мкМ, рН 11.0) при различных объемах реакционной смеси: 1 – 2, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20 мл (данные приведены к 1 мл). Диаметр цилиндрического сосуда – 25 мм.

Минимальные концентрации реагентов, при которых обнаруживалось осцилляторное поведение ХЛ, составляли 5 мМ для карбонила и 3 мМ для аминоксоединения. С повышением концентраций реагентов до 500 и 300 мМ соответственно длительность колебательного режима существенно увеличивалась. В то же время колебания удалось получить только в щелочных условиях, более того, в случае с углеводами они обнаруживались при значениях рН > 11.0. С метилглиоксалем колебания были выявлены в более широком диапазоне рН вплоть до рН 9, однако, оптимальными условиями для изучения оказался интервал со значениями рН 10.0–11.0, в котором выраженные колебания появлялись достаточно быстро после смешивания реагентов. Колебания исчезали уже при слабом перемешивании реакционной системы.

Значительное влияние на характер колебаний оказывал объем реакционной системы, а точнее, отношение объема раствора к площади свободной поверхности, соприкасающейся с воздухом (рис. 4). Отчетливо видно, что колебания проявляются только по достижении определенного критического объема при сохранении постоянной площади поверхности, через которую диффундирует из воздуха кислород. Было также показано, что с уменьшением свободной поверхности при постоянном объеме образца продолжительность колебательного этапа ХЛ возрастает. С другой стороны, добавление ионов меди приводило к существенному снижению необходимого для осцилляции отношения объема к свободной поверхности. Как видно из рис. 5а, в условиях, когда выраженные колебания ХЛ в системе не проявляются, внесение меди уже в концентрации 0.1 мкМ приводит к появлению колебательного этапа, вы-

раженность и продолжительность которого возрастает с количеством добавленной соли. Еще одной интересной особенностью ионов меди оказалась их способность по завершении колебательной стадии вновь реинициировать колебания ХЛ (рис. 5б).

Важным свойством рассматриваемой системы является также неравномерное распределение свечения по высоте флакона. Так, интенсивность ХЛ максимальна в приповерхностном слое раствора, тогда как по мере отдаления от поверхности она значительно падает.

Для исследования вклада свободнорадикальных реакций в наблюдаемую ХЛ было изучено влияние антиоксидантов на ее развитие. Результаты эксперимента по добавлению в систему аскорбата представлены на рис. 6. В качестве контроля была выбрана система, не проявляющая колебательного режима. Как видно из рис. 6, добавление аскорбата в концентрации от 1 до 1000 мкМ приводит к возникновению колебаний ХЛ. При концентрациях 10 и 100 мкМ аскорбат ускоряет развитие ХЛ и увеличивает ее максимальную интенсивность. Лишь при концентрации 1 мМ он проявляет свойства антиоксиданта, тормозя развитие ХЛ, однако, спустя несколько часов интенсивность ХЛ начинает очень быстро расти. Следует отметить, что и с метилглиоксалем аскорбат также проявлял прооксидантные свойства при низких концентрациях и антиоксидантные – при высоких.

Таким образом, описанная колебательная система по ряду параметров отличается от других известных колебательных реакций. Во-первых, мы не нашли в доступной нам литературе данных о существовании колебательного режима неферментативного окисления органических соединений в водных растворах при комнатной температуре (20°C). В данном случае колебания проявляются в диффузионно-контролируемой системе, когда поддерживается определенная скорость поступления кислорода в систему. При этом могут появляться как периодические, так и хаотические колебания. Во-вторых, для возникновения колебаний не требуется обязательного присутствия ионов переходных металлов в значительных концентрациях (мы не можем гарантировать их полное отсутствие в реактивах и воде). В то же время ионы переходных металлов оказывают существенное влияние на развитие ХЛ, в частности, они способны реинициировать процессы, сопровождающиеся ХЛ, после их затухания.

Интересно, что в ходе изучения реакции БЖ было показано, что переходные металлы, выступающие в роли катализаторов, могут быть заменены некоторыми органическими соединениями (производными анилина и фенола) [29]. Вполне вероятно, что образующиеся в ходе РМ продукты также могут частично выполнять эту роль, т.е. выступать, как окислительно-восстановительные

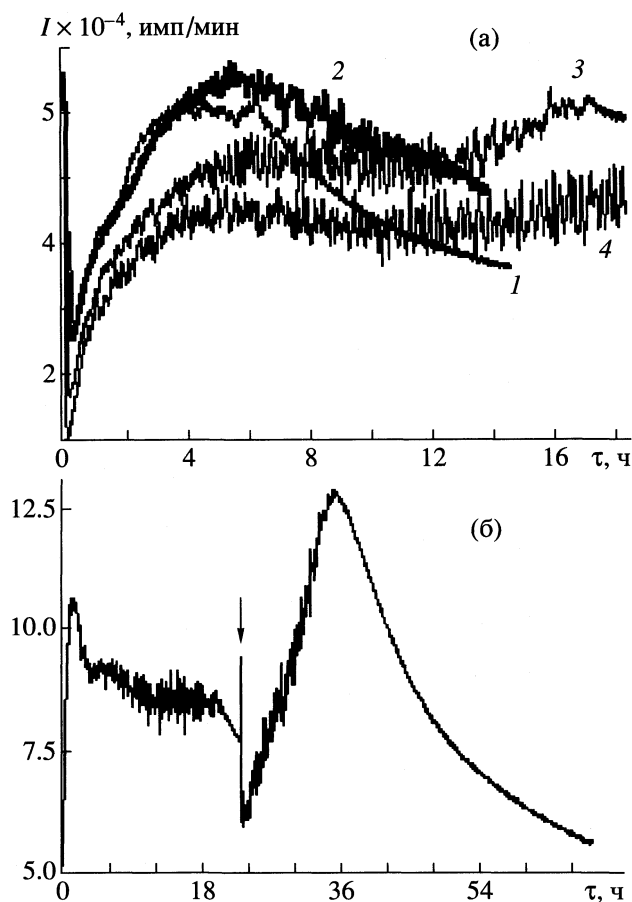


Рис. 5. Влияние ионов меди на хемилюминесценцию; а – система глюкоза–глицин (60 мМ, 60 мМ, 10 мл, рН 11.0) без CuCl_2 (1) и с добавлением различных количеств CuCl_2 2 – 0.1, 3 – 1.0, 4 – 10 мкМ); б – система рибоза–глицин– CuCl_2 (15 мМ, 75 мМ, 1 мкМ, 10 мл, рН 11.0), в которую повторно вносили CuCl_2 до концентрации 10 мкМ (момент внесения указан стрелкой).

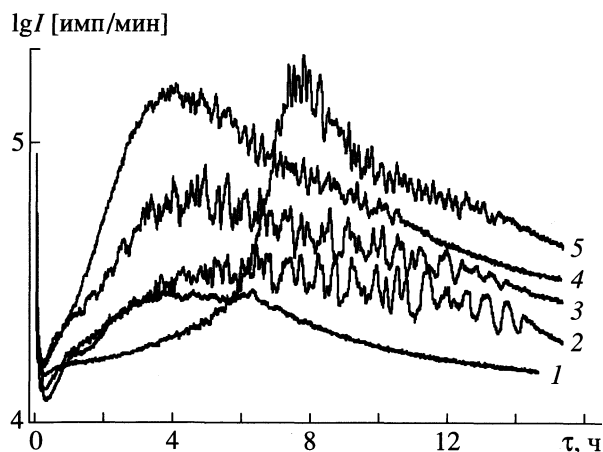


Рис. 6. Влияние аскорбиновой кислоты на хемилюминесценцию в системе глюкоза–глицин (60 мМ, 60 мМ, 10 мл, рН 11.0): 1 – контроль, 2 – 1.0, 3 – 10, 4 – 100, 5 – 1000 мкМ аскорбата.

катализаторы. В-третьих, в рассмотренной колебательной системе принимают непосредственное участие биологически важные соединения (моносахариды и аминокислоты). В этой связи интересно отметить, что РМ достаточно интенсивно протекает в живых организмах [30].

Однако пока остается непонятным, на каких стадиях РМ идет активное потребление кислорода, и какие именно реакции приводят к образованию электронно-возбужденных продуктов. Так, рассмотренным ранее в литературе реакционным путям, приводящим к ХЛ, вполне можно добавить автоокисление метилглиоксаль-диалкиламинов (см. рис. 1, путь 4), глюкозонов (путь 7) или меланоидинов (путь 5); последние, в частности, обладают системой сопряженных двойных связей [11]. С другой стороны, необходимость кратковременного нагревания углеводов приводит к выводу о важнейшей роли именно α -дикарбониллов как для развития ХЛ, так и для появления колебаний в рассматриваемой системе. Известно, что углеводы при нагревании, особенно в щелочных условиях, легко окисляются и расщепляются с образованием указанных продуктов (озонов, глиоксаля и др.) [15, 31]. Более того, выявленная в случае метилглиоксаля избирательность к аминосоединениям может значительно упростить поиски механизма, объясняющего колебания ХЛ. В то же время эта селективность свидетельствует о том, что при использовании углеводов и метилглиоксаля мы имеем дело с двумя разными колебательными системами. Это позволяет сделать вывод о возможности протекания сходных явлений в других окислительных процессах.

Очень интересны результаты опытов по добавлению аскорбата – самого известного и распространенного в природе водорастворимого антиоксиданта [32]. Хотя антиоксиданты, как правило, обрывают реакционные цепи, в ряде случаев они, напротив, могут инициировать реакции окисления [33]. Так, при изучении вырожденно-разветвленного цепного механизма окисления полимеров было показано, что добавление в систему, содержащую какой-либо антиоксидант, другого антиоксиданта может в одних концентрациях усиливать ингибирующий эффект, тогда как в других – снижать [34]. В нашем случае эффект аскорбата во многом подобен описанному выше, так как известно, что в ходе самой РМ возникают вещества с антиоксидантными свойствами [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вавилин В.А., Жаботинский А.М., Заикин А.Н. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. 3091.
2. Epstein I.R., Showalter K. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13132.
3. Chance B., Hess B., Betz A. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1964. V. 16. P. 182.

4. *Yamazaki J., Yokota K., Nakajima R.* // *Ibid.* 1965. V. 21. P. 582.
5. *Jansen J.H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 2639.
6. *Ванаг В.К.* Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИФХ РАН, 1997.
7. *Петрусевич Ю.М., Славинский Я.С.* // *Сверхслабые свечения в биологии.* М.: Наука, 1972. С. 60.
8. *Degn H.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 1969. V. 180. P. 271.
9. *Васильев Р.Ф.* // *Биохемилюминесценция.* М.: Наука, 1983. С. 31.
10. *Телегина Т.А., Давидяц С.Б.* // *Успехи биол. Химии.* 1995. Т. 35. С. 229.
11. *Namiki M.* // *Adv. Food Res.* 1988. V. 32. P. 115.
12. *Maillard L.C.* // *Comp. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci.* 1912. V. 154. P. 66.
13. *Hodge J.E.* *Chemistry and Physiology of Flavors.* Westport: Avi PC, 1967. P. 465.
14. *Namiki M., Hayashi T.* // *ACS Symp. Ser.* 1983. V. 215. P. 21.
15. *Hayase F., Shibuya T., Sato J., Yamamoto M.* // *Biosci. Biotech. Biochem.* 1996. V. 60. P. 1820.
16. *Семенов Н.Н.* *Цепные реакции.* М.: Наука, 1986. С. 266.
17. *Jiang Z.Y., Woollard A.C., Wolff S.P.* // *FEBS Lett.* 1990. V. 268. P. 69.
18. *Lertsiri S., Fujimoto K., Miyazawa T.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 1995. V. 1245. P. 278.
19. *Yim H.S., Kang S.O., Nah Y.C. et al.* // *J. Biol. Chem.* 1995. V. 270. P. 28228.
20. *Kurosaki Y., Sato H., Mizugaki M.* // *J. Biolumin. Chemilumin.* 1989. V. 3. P. 13.
21. *Hayashi T., Ohta Y., Namiki M.* // *J. Agric. Food. Chem.* 1977. V. 25. P. 1283.
22. *Mitsuda H., Yasumoto K., Yokoyama K.* // *Agric. Biol. Chem.* 1965. V. 29. P. 751.
23. *Bordalen B.E.* // *Analytical Application of Bioluminescence and Chemiluminescence.* N.Y.: Acad. Press, 1984. P. 577.
24. *Namiki M., Oka M., Otsuka M. et al.* // *J. Agric. Food Chem.* 1993. V. 41. P. 1704.
25. *Wondrak G., Pier T., Tressl R.* // *J. Biolumin. Chemilumin.* 1995. V. 10. P. 277.
26. *Kurosaki Y., Sato H., Ishizawa F., Mizugaki M.* // *Ibid.* 1991. V. 6. P. 185.
27. *Naletov V.I., Voeikov V.L.* // *Eur. J. Clin. Chem. Clin. Biochem.* 1997. V. 35. P. A90.
28. *Voeikov V.L., Naletov V.I.* // *Biophotons.* Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1998. P. 93.
29. *Koros E., Orban M.* // *Nature.* 1978. V. 273. P. 371.
30. *Голубев А.Г.* // *Биохимия.* 1996. Т. 61. С. 2018.
31. *Thornalley P., Wolff S., Crabbe J., Stern A.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 1984. V. 797. P. 276.
32. *Levine M.* // *N. Engl. J. Med.* 1986. V. 314. P. 892.
33. *Шляпников Ю.А.* // *Кинетика и катализ.* 1967. Т. 8. С. 683.
34. *Нейман М.Б.* // *Химическая кинетика и цепные реакции.* М.: Наука, 1966. С. 409.

УДК 541.8

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИОДИДА ЦЕЗИЯ
В ВОДЕ, МЕТИЛОВОМ И ЭТИЛОВОМ СПИРТАХ
ПРИ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ

© 2001 г. Е. Б. Лось, Н. В. Куликова, Б. А. Куликов, В. А. Суворин

Восточноукраинский национальный университет, Рубежанский филиал

Поступила в редакцию 13.06.2000 г.

Кондуктометрическим и потенциометрическим методами изучена кинетика растворения монокристаллов иодида цезия в воде, метиловом и этиловом спиртах в условиях естественной конвекции раствора при фиксированных температурах в интервале 20–80°C. На основании анализа полученных экспериментальных данных сделан вывод о диффузионном механизме процессов растворения, кинетической моделью которых может служить уравнение конвективной диффузии Левича.

Монокристаллы иодида цезия выращивали методом направленной кристаллизации расплавленного реактива квалификации “ос. ч.” в вакуумированных кварцевых ампулах. Растворителями были вода, дважды перегнанная в кварцевом дистилляторе; метиловый и этиловый спирты, обезвоженные и очищенные от органических примесей по методикам, приведенным в [1]. Физико-химические свойства очищенных воды и спиртов соответствовали справочным данным [2, 3].

Образцы иодида цезия кубической формы крепили в тefлоновых держателях, описанных в работе [4]. При этом растворению подвергалась только грань (100), которая была ориентирована в воде и метиловом спирте вертикально, а в этиловом спирте – горизонтально, так что конвективная диффузия растворенного вещества протекала сверху вниз. Геометрическая поверхность образцов в опытах с водой составляла 1.25–1.60 см², в опытах с метиловым спиртом возрастала от 1.50 до 1.60 см², а при растворении в этиловом спирте – 1.21 см².

Процесс растворения проводили в термостатируемой с точностью ±0.1 К кондуктометрической ячейке с платиновыми электродами при естественной конвекции раствора. В ходе опыта объем растворителя поддерживали равным 50 мл, концентрацию раствора определяли по удельной электрической проводимости. Дополнительный контроль концентрации иодид-ионов в растворе проводили с помощью иодид-селективного электрода потенциометрическим методом. Погрешность определения концентрации раствора указанными методами не превышала 0.5 отн. %.

По кондуктометрическим и потенциометрическим данным для стандартных растворов иодида цезия в интервале от 10⁻⁴ моль/дм³ до концентраций насыщения построены калибровочные графики для определения концентрации раствора

при растворении кристалла. Кроме того, эти данные использованы для исследования ассоциации ионов и расчета коэффициентов диффузии иодида цезия в пограничном диффузионном слое.

На рис. 1–3 приведены начальные участки кинетических кривых растворения, по которым определены величины удельной скорости растворения v кристалла:

$$v = \Delta c V / \Delta t S, \quad (1)$$

где Δc – приращение концентрации раствора за время Δt ; V – объем растворителя; S – поверхность растворения. По равновесным участкам кинетических кривых установлены величины растворимости кристалла c_n и рассчитаны константы скорости растворения k_d при различных температурах по уравнению:

$$k_d = v / c_n. \quad (2)$$

Для выявления характера лимитирующей стадии процессов растворения проведен расчет вели-

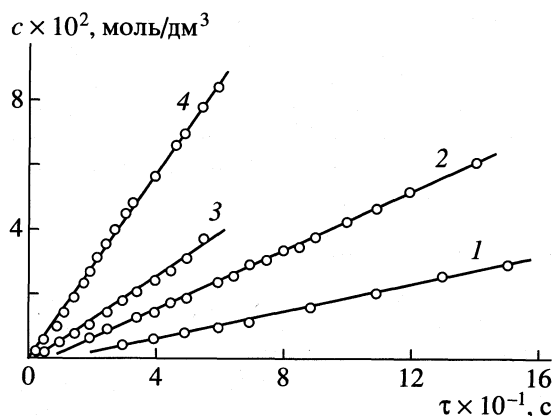


Рис. 1. Кинетические кривые растворения поверхности (100) монокристалла иодида цезия в воде при различных температурах: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 80°C.

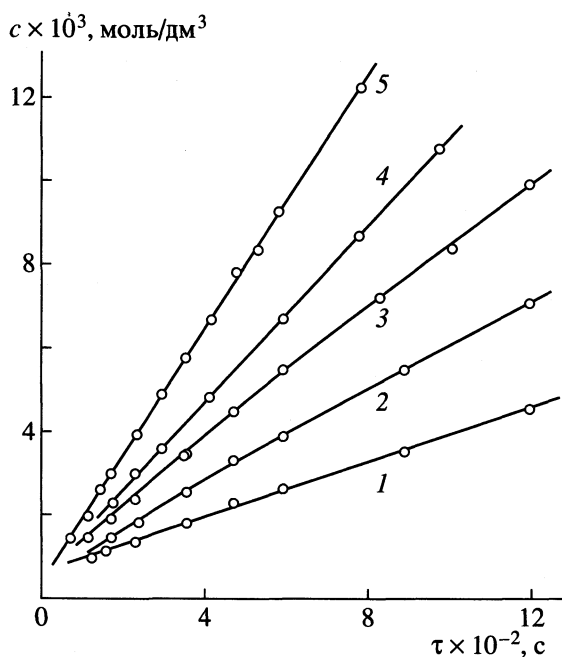


Рис. 2. Кинетические кривые растворения поверхности (100) монокристалла иодида цезия в метиловом спирте при различных температурах: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50, 5 – 60°C.

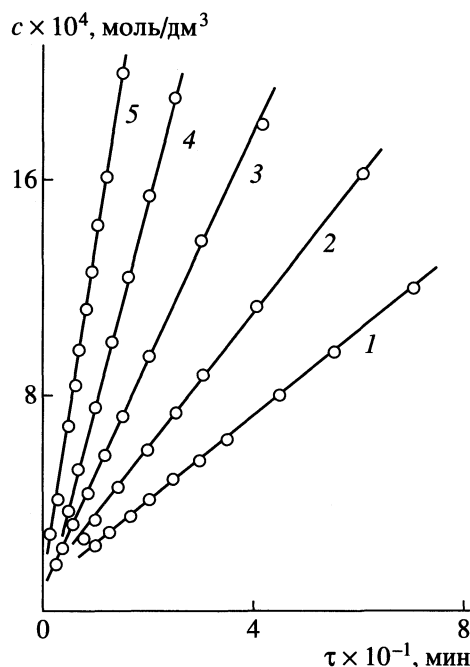


Рис. 3. Кинетические кривые растворения поверхности (100) монокристалла иодида цезия в этиловом спирте; 1–5 – см. рис. 2.

чин средней плотности диффузионного потока j от поверхности растворяемого кристалла в условиях естественной конвекции по уравнению Левича [5, 6]:

$$j = K D_n c_n \left[\frac{g c_n (\partial \rho / \partial c)_{c=c_n}}{4 \nu_n \rho_n D_n h} \right]^{1/4}, \quad (3)$$

где c_n , ν_n и ρ_n – соответственно концентрация, кинематическая вязкость и плотность насыщенного раствора иодида цезия при данной температуре; D_n – коэффициент диффузии растворяемого вещества в диффузионном слое; g – ускорение силы тяжести; h – высота кристаллической пластинки. Уравнение (3) теоретически обосновано для вертикальной ориентации растворяемого образца в растворителе, при этом $K = 0.920$. При горизонтальной ориентации образца и направлении конвективной диффузии растворенного вещества сверху вниз плотность диффузионного потока возрастает, коэффициент K увеличивается до 1.30. В этом случае уравнение (1) следует рассматривать как эмпирическое [6].

Кинематическую вязкость водных и спиртовых растворов, в том числе ν_n , измеряли вискозиметрическим методом с погрешностью не более 1 отн. %. Плотность растворов измеряли пикнометром и денсиметром с точностью 0.0001 г/см³. По зависимости ρ от c вблизи равновесной концентрации c_n определяли величины производной $(\partial \rho / \partial c)_{c=c_n}$, которые практически не зависят от

температуры и для водных растворов CsI равны 2.0×10^2 , для растворов иодида цезия в метиловом спирте – 2.7×10^2 , для растворов в этиловом спирте – 1.8×10^2 г/моль. Коэффициенты диффузии D_n определяли по кондуктометрическим данным с учетом ассоциации ионов в диффузионном пограничном слое [7].

Методика измерения электрической проводимости и кондуктометрические данные для водных растворов CsI в интервале концентраций 10^{-4} – 1.0 моль/дм³ приведены в нашей работе [8]. Анализ изотермических зависимостей эквивалентной электрической проводимости λ от $c^{1/2}$ показал, что в интервале концентраций 10^{-4} – 10^{-2} моль/дм³ при температурах 20, 40, 60 и 80°C выполняется предельный закон Онсагера [7]:

$$\lambda = \lambda^0 - (B_1 \lambda^0 + B_2) c^{1/2} = \lambda^0 - s c^{1/2}, \quad (4)$$

где λ^0 – предельная эквивалентная электрическая проводимость электролита. Параметры B_1 и B_2 определяются выражениями:

$$B_1 = 8.204 \times 10^5 / (\epsilon_0 T)^{3/2}, \quad (5)$$

$$B_2 = 82.5 / \eta_0 (\epsilon_0 T)^{1/2}, \quad (6)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость растворителя; η_0 – динамическая вязкость растворителя; T – абсолютная температура. Величины ϵ_0 при 20, 40, 60 и 80°C равны соответственно 80.10,

73.15, 66.81 и 61.03 [7]. Значения B_1 и B_2 для водных растворов электролитов приведены в [7].

Различие экспериментальных значений λ и величин, рассчитанных по уравнению (4), в указанном интервале концентраций не превышает 4 отн. %. Можно сделать вывод, что при $c < 10^{-2}$ моль/дм³ в водных растворах иодида цезия происходит практически полная диссоциация растворенного электролита. При больших концентрациях раствора экспериментальные величины λ в нарастающей степени отклоняются в меньшую сторону от расчетных значений. На это указывают и величины углового коэффициента s в уравнении (4). Экспериментальные величины s при 20, 40, 60 и 80°C, равные 100, 154, 208 и 261 в интервале концентраций 10^{-3} – 10^{-1} моль/дм³, существенно выше расчетных значений, равных соответственно 85.6, 131, 184 и 244. При этом в указанном интервале концентраций наблюдается линейная зависимость λ^{-1} от λc , характерная для ассоциированных электролитов в соответствии с уравнением Крауса и Брея [9]:

$$1/\lambda = 1/\lambda^0 + \lambda c/K_d(\lambda^0)^2. \quad (7)$$

Для нахождения величин константы диссоциации K_d ионных пар CsI и предельной эквивалентной электрической проводимости λ^0 применяли метод Шидловского [9]. При этом для определения коэффициентов активности f в указанном диапазоне концентраций иодида цезия и температур использовали экспериментальные величины f , приведенные в справочнике [10] для 25°C и концентраций водных растворов иодида цезия в интервале 0.1–2.55 моль/дм³. По этим данным рассчитали параметр a в уравнении Дебая–Хюккеля [7]

$$\lg f = -A|z_1 \times z_2|I^{1/2}/(1 + BaI^{1/2}), \quad (8)$$

где z_1, z_2 – заряды ионов электролита, I – ионная сила раствора. Параметры A и B равны:

$$A = 1.8246 \times 10^6/(\epsilon_0 T)^{3/2}, \quad (9)$$

$$B = 50.29 \times 10^6/(\epsilon_0 T)^{1/2}. \quad (10)$$

Величины A и B для различных температур приведены в [7]. Найденное среднее значение $a = 0.30$ нм использовали для расчета по уравнению (8) величин f разбавленных растворов при температурах 20, 40, 60 и 80°C. Как показал расчет, при $c \leq 0.3$ моль/дм³ различие справочных экспериментальных и расчетных величин f не превышает 2 отн. %. Последующее увеличение концентрации раствора приводит к систематическому возрастанию расчетных величин по отношению к экспериментальным. Поэтому для расчета коэффициентов активности растворов с концентрациями $c > 0.1$ моль/дм³ применяли уравнение Гуггенгейма [7]:

$$\lg f = -A|z_1 z_2|I^{1/2}/(1 + I^{1/2}) + bI, \quad (11)$$

Таблица 1. Физико-химические свойства насыщенных растворов иодида цезия в воде и метиловом спирте

$t, ^\circ\text{C}$	$c_n, \text{моль/дм}^3$	$\rho_n, \text{г/см}^3$	$v_n \times 10^3, \text{см}^2/\text{с}$	f_n	$-\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln c}\right)$	α_n
Вода						
20	2.52	1.509	5.48	0.435	0.121	0.649
40	3.50	1.715	3.37	0.386	0.183	0.633
60	4.53	1.947	2.46	0.343	0.224	0.629
80	5.51	2.173	2.01	0.306	0.102	0.635
Метиловый спирт						
20	0.113	0.8220	8.41	0.425	0.312	0.731
40	0.161	0.8158	6.51	0.3545	0.348	0.647
60	0.225	0.8140	5.315	0.281	0.393	0.594

где b – эмпирический параметр, равный -2.00×10^{-2} . Для нахождения b использовали экспериментальные справочные данные при 25°C [10]. Значения f_n , рассчитанные по уравнению (11) для насыщенных растворов CsI в воде, приведены в табл. 1.

Полученные методом Шидловского величины λ^0 при 20, 40, 60 и 80°C равны соответственно 139.5, 200, 266 и 330 См см²/моль. Величины K_d при данных температурах в пределах случайной погрешности определения одинаковы и равны 0.575 моль/дм³. По известным значениям K_d , концентрации c_n и коэффициента активности f_n иодида цезия в насыщенных водных растворах при 20, 40, 60 и 80°C находили величины степени диссоциации α_n , решая уравнение закона действующих масс для процесса диссоциации ионных пар:

$$\alpha_n = [-K_d + (K_d^2 + 4f_n^2 c_n K_d)^{1/2}]/2f_n^2 c_n. \quad (12)$$

Физико-химические свойства насыщенных растворов иодида цезия в воде приведены в табл. 1. Полученные значения α_n показывают, что в процессе диффузии в пограничном диффузионном слое при растворении кристалла принимают участие как ионные пары иодида цезия (35–37%), так и ионы Cs⁺ и I⁻ (65–63%) растворенного вещества. Поэтому расчет эффективного коэффициента диффузии D_n растворенной соли проводили по уравнению Робинсона–Стокса для диффузии частично ассоциированного электролита [11]:

$$D_n = [\alpha_n D^0 + 2(1 - \alpha_n) D_{ин}^0] \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c}\right), \quad (13)$$

где D^0 – коэффициент диффузии полностью диссоциированного электролита в бесконечно разбавленном растворе; $D_{ин}^0$ – коэффициент диффузии ионных пар в идеальном растворе; $(\partial \ln f / \partial \ln c)$ – величина производной, определенная по зависимости $\ln f$ от $\ln c$ при концентрациях раствора,

Таблица 2. Диффузионные и кинетические характеристики процесса растворения кристаллов иодида цезия в воде и метиловом спирте при естественной конвекции раствора

t, C°	$D \times 10^5, \text{cm}^2/\text{c}$			h, cm	S, cm^2	$v \times 10^6$	$j \times 10^6$
	D^0	$D_{\text{ин}}^0$	D_n			моль/(см ² с)	
Вода							
20	1.84	1.30	1.85	1.28	1.55	6.94	6.88
40	2.77	1.98	2.63	1.28	1.55	14.5	14.75
60	3.83	2.55	3.35	1.19	1.25	26.0	26.1
80	4.99	2.96	4.795	1.28	1.60	44.7	44.6
Метиловый спирт							
20	1.50	0.954	1.11	1.29	1.52	0.105	0.108
30	–	–	–	1.29	1.52	0.1585	–
40	2.105	1.316	1.49	1.25	1.55	0.234	0.224
50	–	–	–	1.29	1.57	0.243	–
60	2.85	1.80	1.91	1.30	1.59	0.490	0.432

близких к равновесным. Величины D^0 рассчитаны по уравнению Нернста [11]:

$$D^0 = \frac{|z_1| + |z_2| RT}{|z_1| \times |z_2| F} \frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0}{\lambda_1^0 + \lambda_2^0}, \quad (14)$$

где R – газовая постоянная, F – число Фарадея, λ_1^0 и λ_2^0 – предельные эквивалентные электрические проводимости катионов и анионов. Величины $\lambda_{\text{Cs}^+}^0$ и $\lambda_{\text{I}^-}^0$ взяты из справочников [3, 12] или определены методом интерполяции по справочным данным для других температур. Значения D^0 приведены в табл. 2.

Величины $D_{\text{ин}}^0$ рассчитаны по уравнению [11]:

$$D_{\text{ин}}^0 = kT/(n\pi\eta_0 r), \quad (15)$$

где k – постоянная Больцмана, r – радиус диффундирующих частиц. Параметр $n = 4$ в случае, когда диффундирующие частицы могут свободно перемещаться вдоль полостей, образованных молекулами растворителя. Если растворитель можно рассматривать как непрерывную среду, полностью смачивающую диффундирующую частицу, параметр $n = 6$ [11].

Как известно [11], в структуре льда и воды имеются пустоты, окруженные шестью молекулами воды, расположенными на расстоянии 0.294 нм от центра полости, и еще шестью молекулами, находящимися на расстоянии 0.347 нм от центра полости. В структуре льда эти полости образуют сплошные каналы, окруженные кольцами из шести молекул воды. В структуре воды сохраняется ближний порядок в расположении частиц. Можно полагать, что ионная пара CsI, радиус которой по данным электрической проводимости равен 0.3 нм (параметр a), может достаточно свободно перемещаться внутри полостей в структуре воды.

Рассчитанные по уравнению (15) при $n = 4$ величины $D_{\text{ин}}^0$, а также значения эффективного коэффициента диффузии электролита D_n , рассчитанные по уравнению (13), приведены в табл. 2. Здесь же даны другие параметры, необходимые для расчета плотности диффузионного потока растворенного вещества j по уравнению (1), и проведено сопоставление расчетных величин j с экспериментальными значениями удельной скорости растворения v . Различие между j и v при всех температурах не превышает 2 отн. %, т.е. находится в пределах погрешности эксперимента по измерению скорости растворения. Величины энергии активации, рассчитанные по температурным зависимостям j и v , равны между собой: $E_j = E_v = 26.8$ кДж/моль. Таким образом, можно сделать вывод, что растворение кристаллов иодида цезия в воде при естественной конвекции раствора происходит по диффузионному механизму.

Кондуктометрические данные, полученные для растворов иодида цезия в метиловом спирте в интервале концентраций 10^{-4} – 10^{-1} моль/дм³, свидетельствуют об ассоциации ионов с образованием ионных пар. В этом случае не выполняется предельный закон Онсагера (4), но получается линейная зависимость λ^{-1} от λc (7) (рис. 4). Применяя метод Шидловского, определили значения λ^0 и K_d при 20, 40, 60°C. Они равны соответственно 95.7, 125, 160 См см²/моль и 3.51×10^{-2} , 2.60×10^{-2} , 1.54×10^{-2} моль/дм³. При этом коэффициенты активности растворов CsI рассчитывали по уравнению (8), принимая, что $a = 0.4$ нм. Параметры A и B рассчитывали по уравнениям (9) и (10). Значения диэлектрической проницаемости метилового спирта при 20, 40 и 60°C приняты равными 33.7, 29.4 и 25.2 соответственно [13]. По значениям K_d , концентрации c_n и коэффициента активности f_n

иодида цезия в насыщенных растворах при 20, 40 и 60°C рассчитали величины степени диссоциации α_n ионных пар по уравнению (12). Физико-химические свойства насыщенных растворов иодида цезия в метиловом спирте приведены в табл. 1.

Полученные значения α_n показывают, что в пограничном диффузионном слое при растворении кристаллов иодида цезия в метиловом спирте присутствуют как ионные пары CsI (27–41%), так и ионы Cs⁺ и I⁻ (73–59%). Поэтому эффективный коэффициент диффузии иодида цезия D_n может быть рассчитан по уравнению (13). Входящие в это уравнение величины D^0 и $D_{ип}^0$ рассчитывали по уравнениям (14) и (15) соответственно. Учитывая близость зарядов и радиусов Cs⁺ и I⁻ [14], значения предельных эквивалентных электрических проводимостей ионов λ_{Cs}^0 и λ_I^0 принимали одинаковыми, равными половине предельного значения эквивалентной электрической проводимости λ^0 раствора CsI при 20, 40 и 60°C. При расчете $D_{ип}^0$ параметр n принят равным 6, а радиус диффундирующей ионной пары – сумме кристаллографических радиусов Cs⁺ и I⁻ (0.387 нм) при координационном числе, равном 6.

В табл. 2 приведены величины коэффициентов диффузии и кинетические характеристики растворения кристаллов CsI в метиловом спирте. Температурные зависимости величин v , j , k_d и D подчиняются уравнению Аррениуса. Соответствующие значения энергии активации равны: $E_v = 31.2$, $E_j = 28.25$, $E_d = 17.2$, $E_D = 11.3$ кДж/моль. Близость кинетических и диффузионных характеристик v и j , E_v и E_j , E_d и E_D свидетельствует о диффузионном механизме процесса растворения кристаллов иодида цезия в метиловом спирте в условиях естественной конвекции. Скорость растворения зависит от перемешивания раствора. Данный фактор является причиной завышенного значения v по сравнению с расчетной величиной j при 80°C. В этом случае вследствие высокой скорости растворения кристалла отбор проб проводили слишком часто (через 10–30 с), вынимая кристалл из раствора, что вызывало дополнительное его перемешивание и ускорение процесса диффузии.

Рассматривая кондуктометрические данные для растворов иодида цезия в этиловом спирте в интервале концентраций 10^{-4} – 10^{-2} моль/дм³ и диапазоне температур 20–60°C, можно сделать вывод об отсутствии ассоциации ионов в данных условиях. Зависимость эквивалентной электрической проводимости λ от $c^{1/2}$ соответствует теоретическому уравнению Онсагера (4). При 20, 40 и 60°C экспериментальные и теоретические величины углового коэффициента s равны соответственно 133 и 136, 217 и 210, 306 и 310. Величины диэлектрической проницаемости этилового спирта, не-

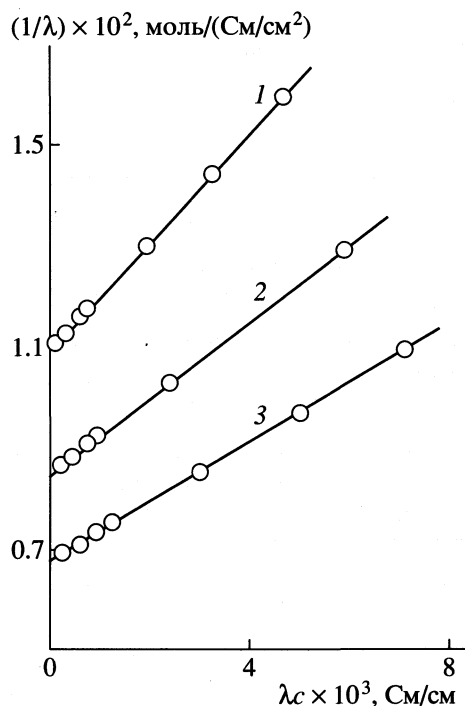


Рис. 4. Зависимости λ^{-1} от λc для растворов иодида цезия в метиловом спирте; 1–3 – см. рис. 1.

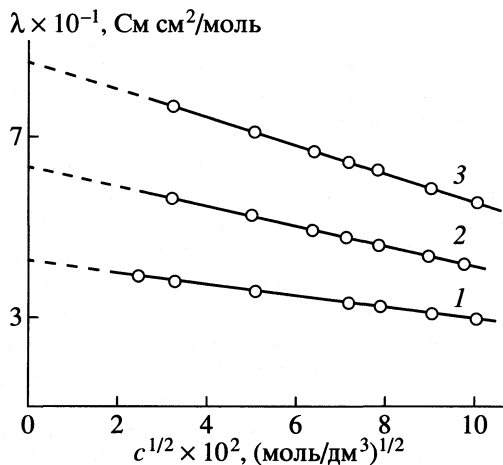


Рис. 5. Зависимости λ от $c^{1/2}$ для растворов иодида цезия в этиловом спирте; 1–3 – см. рис. 1.

обходимые для расчета параметров B_1 и B_2 , приведены в работе [13]. Величины ϵ_0 при 30, 40 и 50°C найдены методом интерполяции. Значения λ^0 при температурах 20, 30, 40, 50 и 60°C определили графическим методом по линейным зависимостям эквивалентной электрической проводимости λ от $c^{1/2}$ (рис. 5). По ним определены величины эквивалентных электрических проводимостей ионов Cs⁺ и I⁻ из соотношения $\lambda_{Cs}^0 = \lambda_I^0 = \lambda_{CsI}^0/2$ с учетом того, что заряды и радиусы этих ионов близки

Таблица 3. Физико-химические свойства этилового спирта и бесконечно разбавленных спиртовых растворов иодида цезия

$t, ^\circ\text{C}$	ϵ_0 [13]	η_0 , сП [2]	ρ_0 , г/см ³ [2, 3]	λ_{CsI}^0 , см ² /моль	$D_n \times 10^5$, см ² /с
20	25.0	1.200	0.7895	48.9	0.640
30	23.5	1.003	0.7810	60.0	0.812
40	22.1	0.834	0.7722	72.5	1.01
50	20.7	0.702	0.7632	86.6	1.25
60	19.3	0.592	0.7541	102.4	1.52

Таблица 4. Диффузионные и кинетические характеристики процесса растворения кристаллов иодида цезия в этиловом спирте при естественной конвекции раствора

$t, ^\circ\text{C}$	$c_n \times 10^2$, моль/дм ³	ρ_n , г/см ³	$v_n \times 10^2$, см ² /с	$v \times 10^8$, $j \times 10^8$, моль/(см ² с)		$k_d \times 10^4$, см/с
				v	j	
20	2.96	0.813	1.95	1.31	1.31	4.43
30	3.55	0.790	1.585	2.18	2.13	6.14
40	4.31	0.783	1.255	3.55	3.41	8.24
50	5.31	0.777	1.07	5.50	5.40	10.4
60	6.56	0.771	0.900	8.51	8.53	13.0

между собой. Величины коэффициента диффузии CsI в диффузионном пограничном слое рассчитаны по уравнению Нернста (14).

В табл. 3 приведены физико-химические свойства этилового спирта и бесконечно разбавленных спиртовых растворов CsI, необходимые для расчета коэффициентов диффузии. Здесь же приведены и полученные значения D_n . В табл. 4 приведены физико-химические характеристики насыщенных растворов иодида цезия в этиловом спирте, входящие в уравнение плотности диффузионного потока (1), и сопоставлены экспериментальные величины удельной скорости растворения v с расчетными значениями j . Здесь же приведены величины константы скорости диффузии k_d . В связи с горизонтальной ориентацией поверхности образца в процессе растворения кристалла CsI в этиловом спирте коэффициент K в уравнении (1) принят равным 1.3.

Различие величин v и j при одной температуре не превышает 4 отн. %, что находится в пределах случайной погрешности измерения удельной скорости растворения. Это указывает на диффузионный характер процесса растворения, в котором лимитирующей стадией является конвективная диффузия растворенного вещества от поверхности кристалла. Температурные зависимости величин v , j , k_d и D_n подчиняются уравнению Аррениуса. Соответствующие значения энергии активации равны: $E_v = 37.8$, $E_j = 38.3$, $E_d = 20.5$ и $E_D = 17.8$ кДж/моль.

Близость значений E_v и E_j , а также E_d и E_D подтверждает вывод о диффузионном механизме процесса.

Таким образом, процессы растворения кристаллов иодида цезия в воде, метиловом и этиловом спиртах в условиях естественной конвекции лимитируются конвективной диффузией растворенного вещества в пограничном слое растворимого кристалла. Кинетической моделью этих процессов может служить уравнение плотности диффузионного потока (1) при учете ассоциации ионов в диффузионном пограничном слое кристалла. Ассоциация ионов возрастает с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя и ростом концентрации раствора электролита [9].

В рассмотренном ряду растворителей НОН, СН₃ОН, С₂Н₅ОН диэлектрическая проницаемость уменьшается более, чем в 3 раза, в то время как растворимость кристаллов CsI снижается на три порядка. Уменьшение концентрации насыщенного раствора в диффузионном пограничном слое растворимого кристалла приводит к росту степени диссоциации ионных пар CsI при переходе от воды к метиловому и затем этиловому спирту.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 519 с.
2. Справочник химика. В 6 т. / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 1. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Гос. науч.-техн. изд. хим. лит., 1963. 1071 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. М.: Химия, 1967. 182 с.
4. Куликов Б.А., Сабо Н.В. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 5. С. 1185.
5. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. 2-е изд., доп. и перераб. М.: Физматгиз, 1959. С. 140.
6. Кричмар С.И. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 7. С. 1580.
7. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
8. Куликов Б.А., Куликова Н.В., Лось Е.Б. Влияние ассоциации ионов на кинетику растворения кристаллов иодида цезия в воде при естественной конвекции. Киев, 1993. 27 с. – Деп. в Укр. НИИНТИ 5.02.93, № 123-Ук 93.
9. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. 3-е изд., испр. М.: Химия, 1976. 488 с.
10. Справочник химика. В 6 т. / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 3. 2-е изд. перераб. и доп. М.; Л.: Химия, 1964. С. 583.
11. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.
12. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. С. 74, 77.
13. Janz G.J., Tomkins R.P.T. Nonaqueous Electrolytes Handbook. N.Y.; L.: Acad. Press, 1972.
14. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. С. 67.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 532.612.4

**О ПРИЧИНАХ РАСХОЖДЕНИЯ ТЕОРИИ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ
И ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

© 2001 г. Г. Ш. Болтачев, В. Г. Байдаков

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург

Поступила в редакцию 15.06.2000 г.

В рамках теорий капиллярности Ван-дер-Ваальса, Гиббса исследованы размерные зависимости поверхностного натяжения критических зародышей в газонасыщенных растворах $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. С использованием одножидкостной модели построено единое уравнение состояния раствора. Установлено, что размерные эффекты не являются основной причиной рассогласования теории гомогенной нуклеации и экспериментальных данных для газонасыщенных водных растворов при низких температурах.

Для газированных жидкостей при температурах, близких к критической точке растворителя, имеет место удовлетворительное согласие теории гомогенной нуклеации и эксперимента [1–3]. При $T = 0.5T_c$ (где T_c – температура в критической точке растворителя) регистрируемые в опыте пересыщения существенно ниже их теоретических значений [4–9]. Так, при атмосферном давлении и частоте нуклеации $J = 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ рассчитанное из теории предельное пересыщение в системе $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ оказалось в 15 раз большим, чем достигнутое в опыте [9]. Если согласиться с мнением экспериментаторов [4–9] о том, что измеренные значения предельных пересыщений относятся к гомогенному зародышеобразованию, то при низких температурах необходимо допустить снижение потенциального барьера нуклеации на несколько порядков по сравнению с оцениваемым в макроскопическом приближении.

В ряде работ [9, 10] для устранения противоречий между теорией и опытом были предложены модели зарождения газовых пузырьков, отличные от классической флуктуационной модели. Постулировалось, что образование пузырька происходит в два этапа. На первом этапе формируется область повышенной концентрации газа в растворе (кластер Квака [10] или “блоб” Бовера и др. [9]), на втором – данная область трансформируется в закритический газовый пузырек. Такому процессу зародышеобразования соответствует высота активационного барьера $W_* \approx 100kT$.

Как показано в наших работах [11, 12] по исследованию методом Ван-дер-Ваальса–Гиббса свойств зародышей новой фазы, поверхностное натяжение зародыша в газонасыщенных растворах сильно зависит от кривизны межфазной границы. Таким образом, макроскопическое приближение, которое является удовлетворительным для чистых жидкостей [13], может оказаться

неприменимым для растворов. В данной работе мы оцениваем свойства критических пузырьков в системе $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в той области параметров состояния, где ставились эксперименты по нуклеации [8, 14]. Отношение критических температур CO_2 и H_2O близко к 0.5. Согласно [15], такая система должна иметь максимально возможную адсорбцию. Летучий компонент при этом проявляет себя как поверхностно-активное вещество, и может сильно изменять избыточную энергию Гельмгольца границы раздела фаз.

При образовании в бинарной изотропной системе сферической неоднородности приращение большого термодинамического потенциала определяется выражением [16, 17]

$$\Delta\Omega\{\rho_1, \rho_2\} = 4\pi \int_0^\infty \left(\Delta\omega + \sum_{i,j=1}^2 \kappa_{ij} \frac{d\rho_i}{dr} \frac{d\rho_j}{dr} \right) r^2 dr, \quad (1)$$

$$\Delta\omega = f(\rho_1, \rho_2) - f(\rho'_1, \rho'_2) - \sum_{i=1}^2 [\rho_i - \rho'_i] \mu_i(\rho'_1, \rho'_2). \quad (2)$$

Здесь и в дальнейшем ρ_i – плотности компонентов смеси ($i = 1, 2$), $f(\rho_1, \rho_2)$ – плотность энергии Гельмгольца однородного флюида, μ – химический потенциал, κ_{ij} – матрица коэффициентов влияния, один штрих относится к жидкости, два штриха – к парогазовой смеси в пузырьке. Критический зародыш отвечает седловой точке функционала $\Delta\Omega\{\rho_1, \rho_2\}$, а работа его образования равна

$$W_* = \min \max \Delta\Omega\{\rho_1, \rho_2\}. \quad (3)$$

Матрицу коэффициентов влияния κ_{ij} в первом приближении можно определить так [17]:

$$\kappa_{12} = \kappa_{21} = (\kappa_{11} \kappa_{22})^{1/2}. \quad (4)$$

Распределения плотностей компонентов смеси в критическом пузырьке $\rho_1(r)$ и $\rho_2(r)$ находятся реше-

Коэффициенты уравнения (8)

i	j	b_{ij}	i	j	b_{ij}
5	1	-6.287548665	6	3	1.762910961
6	1	2.265216065	1	4	9.849905566
2	2	-21.56029276	2	4	-123.9723335
4	2	34.97761668	3	4	117.4941523
6	2	-4.046076981	5	4	-9.117586959
1	3	-5.256403309	1	5	-5.822068191
2	3	96.39470472	2	5	49.49127939
3	3	-63.36740085	3	5	-53.62370208
4	3	-48.28282673	4	5	12.78639731
5	3	15.56272313	5	5	0.02422429175

нием системы уравнений Эйлера, которая в случае (4) содержит одно дифференциальное уравнение

$$2\kappa_{22} \frac{d^2 \rho_0}{dr^2} + \frac{4\kappa_{22} d\rho_0}{r dr} = \mu_2(\rho_1, \rho_2) - \mu_2(\rho'_1, \rho'_2) \quad (5)$$

(с граничными условиями: $\rho_i \rightarrow \rho'_i$ при $r \rightarrow \infty$, $d\rho_i/dr \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$) и одно алгебраическое уравнение

$$(\kappa_{22}/\kappa_{11})^{1/2} [\mu_1(\rho_1, \rho_2) - \mu_1(\rho'_1, \rho'_2)] = \mu_2(\rho_1, \rho_2) - \mu_2(\rho'_1, \rho'_2), \quad (6)$$

где $\rho_0 = \rho_1(\kappa_{22}/\kappa_{11})^{1/2} + \rho_2$. Согласно методу разделяющих поверхностей Гиббса [13], для работы образования критического зародыша и радиуса поверхности натяжения R_* имеем

$$W_* = \frac{4\pi}{3} R_*^2 \sigma, \quad R_* = \frac{2\sigma}{p_* - p'}. \quad (7)$$

Здесь p – давление, σ – поверхностное натяжение. Система уравнений (3), (7), где давление в критическом пузырьке p''_* определено условиями вещественного равновесия фаз, позволяет рассчитать радиус критического зародыша и поверхностное натяжение на нем.

Расчет W_* согласно (3) предполагает знание уравнения состояния раствора (функции $f(\rho_1, \rho_2)$ в выражении (2)) и матрицы коэффициентов влияния κ_{ij} . При построении уравнения состояния использовалась одножидкостная модель раствора. Уравнение должно описывать состояния раствора в диапазоне 310–340 К. Это соответствует интервалам приведенных температур $\tilde{T} = T/T_c = 1.02$ – 1.12 для CO_2 и 0.48 – 0.53 для H_2O , которые достаточно сильно разнесены друг от друга. По-

следнее позволило использовать в качестве базового единое для CO_2 и H_2O уравнение вида

$$\frac{\tilde{p}}{\tilde{\rho}\tilde{T}} = 1 + \sum_{i,j=1} b_{ij} \frac{\tilde{\rho}^i}{\tilde{T}^{j/2}}, \quad (8)$$

где $\tilde{p} = p/\rho_c RT_c$, $\tilde{\rho} = \rho/\rho_c$. Коэффициенты b_{ij} определены в процессе регресс-анализа экспериментальных $\tilde{p}-\tilde{\rho}-\tilde{T}$ -данных о чистых компонентах [18, 19] (табл. 1).

При обобщении уравнения состояния (8) на раствор $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ предполагался квадратичный вид зависимостей ρ_c и T_c от концентрации $x = \rho_1/(\rho_1 + \rho_2) = \rho_1/\rho$:

$$\rho_c(x) = \rho_{c,1}x^2 + 2\alpha_\rho \rho_{c,12}x(1-x) + \rho_{c,2}(1-x)^2, \quad (9)$$

$$\rho_{c,12}^{-1/3} = (\rho_{c,1}^{-1/3} + \rho_{c,2}^{-1/3})/2,$$

$$T_c(x) = T_{c,1}x^2 + 2\alpha_T T_{c,12}x(1-x) + T_{c,2}(1-x)^2, \quad (10)$$

$$T_{c,12} = (T_{c,1}T_{c,2})^{1/2}.$$

Для плотности энергии Гельмгольца раствора при этом имеем

$$f = \rho_1 RT \ln\left(\frac{\rho_1}{\rho_{c,2}}\right) + \rho_2 RT \ln\left(\frac{\rho_2}{\rho_{c,2}}\right) + \rho RT \sum_{i,j} \frac{b_{ij}}{i} \frac{\tilde{\rho}^i}{\tilde{T}^{j/2}} + \xi \frac{\rho RT}{T_c/T_{c,2}}. \quad (11)$$

Последнее слагаемое (11) представляет собой “калорическую” добавку, которая не влияет на определение бинодали в чистых флюидах, но в силу зависимости $T_c(x)$ оказывается существенной в растворе. Параметры α_T , α_ρ и ξ определялись из условия наилучшего описания экспериментальных данных по составу жидкой и газовой фаз на линии насыщения [20–23] и аппроксимировались зависимостями вида

$$\alpha_\rho = 1.556 - 1.155t, \quad (12)$$

$$\alpha_T = 1.01643 - 0.35892t + 0.42603t^2,$$

где $t = (T - 273.15)/273.15$; $\xi = 0.1$.

В случае (4) поверхностное натяжение раствора на плоской межфазной границе [17]

$$\sigma_\infty = 2(k_{22})^{1/2} \int_{\rho_0}^{\rho_0} (\Delta\omega)^{1/2} d\rho_0. \quad (13)$$

Записанное применительно к чистому раствору выражение (13) позволяет по данным о по-

верхностном натяжении воды [24] определить коэффициент κ_{22} :

$$\tilde{\kappa}_{22} = \kappa_{22} \frac{\rho_{c,2}^2}{l_{c,2}^2 p_{c,2}} = 0.03041 + 0.23969\tilde{T} - 0.22817\tilde{T}^2, \quad (14)$$

$$l_{c,i} = (\rho_{c,i} N_a)^{-1/3},$$

где N_a – число Авогадро. Коэффициент влияния κ_{11} находили из (13) и (4), (14) по данным о зависимости $\sigma_\infty(p_i)$ раствора [14]:

$$\tilde{\kappa}_{11} = \kappa_{11} \rho_{c,1}^2 / l_{c,1}^2 p_{c,1} = 0.005. \quad (15)$$

Численным интегрированием уравнений (5), (6) получено распределение плотностей компонентов в межфазном слое критического зародыша (рис. 1). Плотность CO_2 в пограничном слое более чем в 10 раз превышает плотности в объемных фазах. Большая адсорбция CO_2 приводит к сильной зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора x' . Так, при $T = 333.15$ К увеличение x' от нуля (чистая вода) до 1% понижает поверхностное натяжение на плоской межфазной границе σ_∞ на ~20%. Этим эффектом обусловлена сильная зависимость σ от размера (R_*) на изобаре (рис. 2). Границе спонтанного вскипания раствора $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ($W_*/kT \approx 70$) соответствует пересыщение $\Delta x'_n > 4.5\%$. В эксперименте [7] получены значения $\Delta x'_n = 0.3\text{--}0.4\%$.

Зависимость $\sigma(R_*)$ качественно меняется, если от изобар перейти к линиям постоянного значения концентрации (рис. 2). В этом случае поверхностное натяжение возрастает по мере искривления межфазной границы и для зародышей, приведенная работа образования которых $W_*/kT = 70$ на ~15% превосходит свой “плоский” предел. Это качественно отличает нуклеацию в бинарной системе при низкой температуре от нуклеации вблизи критической точки [3], где отмечается уменьшение поверхностного натяжения на 5–7%. При $T = 333.15$ К рассчитанное с учетом зависимости от размеров поверхностного натяжения зародышей давление предельного растяжения раствора $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ составляет $p'_n \approx -75$ МПа. Использование макроскопического приближения уменьшает эту величину до ≈ -60 МПа. Эксперимент [14] дает ≈ 0 . Таким образом, для газонасыщенных водных растворов при низких температурах размерный эффект (использование макроскопического приближения) не является основной причиной рассогласования теории гомогенной нуклеации и экспериментальных данных.

Использованный в данной работе подход Кана–Хиллиарда строго применим для простых жидкостей. Электрическая поляризованность мо-

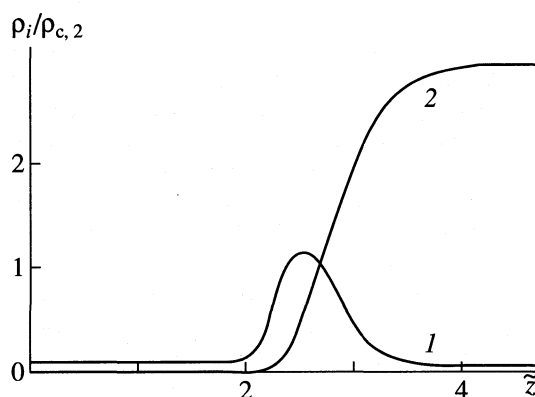


Рис. 1. Распределение плотностей компонентов раствора $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в критическом пузырьке при $T = 333.15$ К, $p' = -75$ МПа: 1 – CO_2 , 2 – H_2O ; $\tilde{z} = z(\rho_{c,2} N_a)^{-1/3}$.

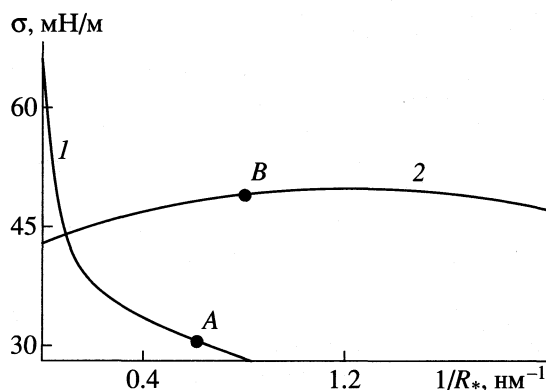


Рис. 2. Зависимости от размера поверхностного натяжения критических пузырьков раствора $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при $T = 333.15$ К: 1 – изобара $p' = 0.0970$ МПа, 2 – линия постоянной концентрации $x' = 1.8\%$. Точками показаны состояния, отвечающие границе спонтанного вскипания раствора: А – $x'_n = 4.5\%$, $W_*/kT = 74$; В – $p'_n = -75$ МПа, $W_*/kT = 70$.

лекул H_2O может приводить к образованию заряженных слоев в области межфазной границы, что требует введения ориентационной составляющей в выражении (1).

Нуклеацию в газированной жидкости при $T \approx 0.5T_c$ отличает от нуклеации при температурах, близких к критической точке, и то, что размеры критических зародышей здесь в ~3 раза меньше. Это делает метастабильное состояние более чувствительным к внешним воздействиям и гетерогенностям в системе. Для того чтобы достигнуть в таких условиях гомогенного механизма нуклеации, необходимо существенно понизить характерное время опыта, т.е. перейти в область более высоких частот зародышеобразования. В работах [4–9] эффективные частоты нуклеации не превышали $10^{10} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$.

Вода является особой жидкостью по отношению к перегреву [13]. Поэтому водные газированные растворы – не совсем удобные объекты для проверки теории гомогенной нуклеации. В связи с изложенным выше представляет несомненный интерес постановка экспериментов по нуклеации в газонасыщенных растворах простых веществ при низких температурах и при высоких частотах нуклеации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 99-02-16377 и № 00-15-96719).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mori Y., Hijikata K., Nagatani T.* // *Int. J. Heat. Mass. Trans.* 1976. V. 19. P. 1153.
2. *Скрипов П.В., Павлов П.А.* // *Журн. физ. химии.* 1985. Т. 59. С. 2451.
3. *Байдаков В.Г.* Перегрев криогенных жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН, 1995.
4. *Hemmingsen E.A.* // *Sci.* 1970. V. 167. P. 1493.
5. *Gerth W.A., Hemmingsen E.A.* // *Z. Naturforsch.* 1976. B. 31a. S. 1711.
6. *Finkelstein Y., Tamir A.* // *AIChE J.* 1985. V. 31. P. 1409.
7. *Rubin M.B., Noyes R.M.* // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 4193.
8. *Bowers P.G., Hofstetter C., Letter C.R., Toomey R.T.* // *Ibid.* 1995. V. 99. P. 9632.
9. *Bowers P.G., Bar-Eli K., Noyes R.M.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92. P. 2843.
10. *Kwak H., Panton R.L.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. P. 5795.
11. *Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш.* // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 1. С. 27.
12. *Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш.* // *Там же.* 2001. Т. 75. № 1. С. 33.
13. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972.
14. *Baumgartl H.* Nucleation von Blasen in niederviskosen, gasübersättigten Lösungen // *Technische Entwicklung, BASF*, 1998.
15. *Lee D.J., Telo da Gama M.M., Gubbins K.E.* // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 1514.
16. *Байдаков В.Г.* Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: Наука, 1994.
17. *Baidakov V.G., Kaverin A.M., Boltachev G.Sh.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 5648.
18. *Duschek W., Kleinrahm R., Wagner W.* // *J. Chem. Thermodynamics.* 1990. V. 22. P. 827.
19. *Вассерман А.А.* // *Теплофизические свойства веществ и материалов.* М.: Изд-во стандартов, 1976. Вып. 10. С. 7–34.
20. *Зельвенский Я.Д.* // *Хим. пром-сть.* 1937. Т. 14. С. 1250.
21. *Wiebe R., Gaddy V.L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1939. V. 61. P. 315.
22. *Wiebe R., Gaddy V.L.* // *Ibid.* 1940. V. 62. P. 815.
23. *Wiebe R., Gaddy V.L.* // *Ibid.* 1941. V. 63. P. 475.
24. *Ривкин С.Л., Александров А.А.* Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1980.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 532.13:547.9

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ
РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2001 г. Т. В. Романко, Ю. И. Муринов

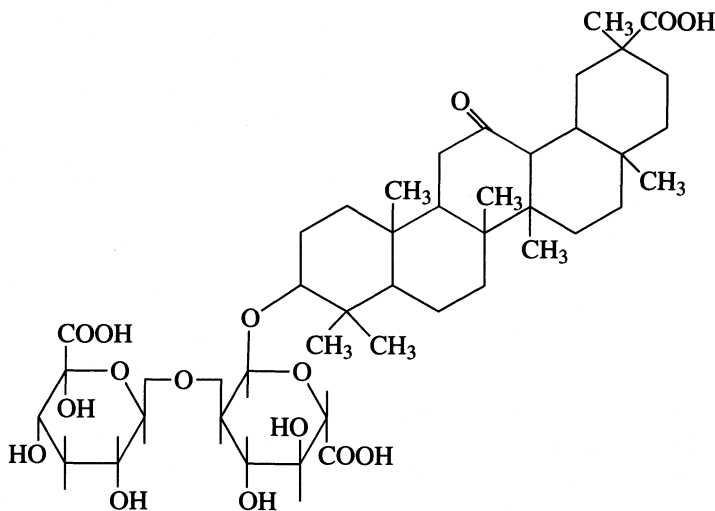
Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии, Уфа

Поступила в редакцию 25.07.2000 г.

Изучено реологическое поведение разбавленных растворов ($1-9 \times 10^{-5}$ моль/л) глицирризиновой кислоты (ГК) в водной и водно-этанольной средах. Определен ньютоновский характер течения растворов. Показано, что критическая концентрация мицеллообразования для водных растворов глицирризиновой кислоты, равная 3×10^{-5} моль/л, увеличивается с добавлением этанола в растворитель.

Один из основных компонентов корня солодки, 18-β-Н-глицирризиновая кислота (ГК), продолжает привлекать внимание фармакологов своими уникальными свойствами. Амфифильный характер молекулы ГК, состоящей из гидрофобной (тритерпеновой) и гидрофильной (углеводной) частей, отражается на ряде свойств ГК, среди которых поверхностно-активные и гелеобразующие свойства, что позволяет применять ее в качестве солюбилизатора нерастворимых в воде лекарственных препаратов. В обзорной статье [1]

рассмотрена биологическая активность ГК и ее производных. Способность ГК к гелеобразованию и структурированию связана с особенностями ее строения. Методом ^{13}C -ЯМР для гликозида в мицеллярном состоянии показана циклическая конформация, стабилизация которой происходит за счет внутримолекулярного взаимодействия карбоксильных групп агликона и глюкоуроновой кислоты, расположенной в конце углеводного фрагмента. Структурная формула 18-β-Н-глицирризиновой кислоты представлена на схеме.



Таким образом, создается внутрисферное пространство, удобное для образования соединений включения или комплексов типа “гость–хозяин”. Это свойство ГК корня солодки широко используется для повышения активности и расширения терапевтического индекса целого ряда широко применяемых фармаконов за счет эффекта молекулярного капсулирования при комплексообразовании. Комплексообразование идет за счет кооперативных водородных связей при клатратообра-

зовании типа “гость–хозяин”, где в роли “хозяина” выступает кислота, а в роли “гостя” – лекарственные соединения [2]. В исследованиях этого рода очень важны знания физико-химических особенностей поведения ГК в растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глицирризиновая кислота получена из моноаммонийной соли адсорбцией на кристалличес-

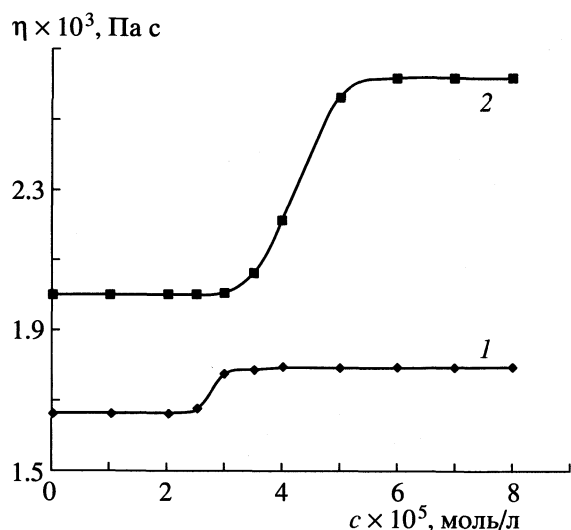


Рис. 1. Кривые зависимости динамической вязкости η от концентрации ГК в H_2O (1); $\text{H}_2\text{O} + 10$ об. % этанола (2), 273 К, $D = 1300 \text{ c}^{-1}$.

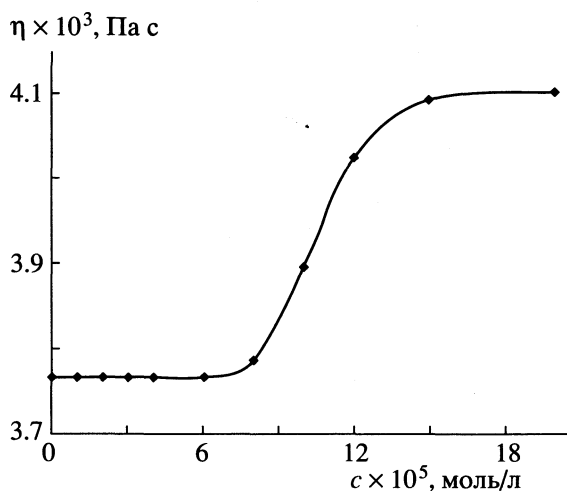


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости η от концентрации ГК в воде, содержащей 20 об. % этанола.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку ГК относится к поверхностно-активным веществам (ПАВ), то некоторые особенности ее поведения в растворах можно сравнивать с поведением ПАВ. Строение мицелл ПАВ в растворе зависит от многих факторов: химической природы ПАВ и растворителя, присутствия электролита и солюбилизированного вещества, температуры системы и концентрации каждого компонента. В результате этого в растворе возможно сосуществование мицелл различных форм с преобладанием одной из них, наиболее термодинамически устойчивой при данных условиях.

В [4] изучены реологические свойства экстракта корней солодки с целью определения технологических параметров переработки и транспортировки концентратов корней *Glycyrrhiza glabra*. Показано, что водные экстракты при реологических измерениях вели себя как ньютоновские жидкости, и изменение концентрации влияло на вязкость раствора больше, чем температура. В работе [5] рассмотрены водные растворы препаратов солодкового корня, содержащего ГК, с целью изучения их поверхностно-активных свойств, описано образование мицелл и мицеллярных слоев при определенных концентрациях производных ГК. Определена ККМ для водных растворов солей ГК, и показано, что наименьшее значение имеет аммониевая и калиевая соли.

О поведении ГК в растворах имеются довольно немногочисленные сведения. В частности, в [6] отмечается, что ГК имеет “малохарактерную растворимость”. В воде она растворима 1 : 60, при подкислении растворимость ее резко уменьшается, а в щелочной среде – значительно увеличивается (вследствие образования легко растворимых в воде солей). Также указывается, что существенное влияние на растворимость оказывает температура раствора. Нами были изучены реологические особенности водных и водно-этанольных растворов с содержанием в них ГК от 1×10^{-5} до 1×10^{-4} моль/л и выше.

Как известно [7], в области малых концентраций мицеллы ПАВ обычно симметричны, сохраняют сфероидальную форму и равномерно покрыты с поверхности гидратированными полярными группами. Это означает, что мицеллы вполне стабилизированы. Они не образуют анизометричных цепочки или пространственные сетки, что легко обнаруживается реологическими методами. Вязкость таких систем в широком интервале градиента скорости остается постоянной (ньютоновской). Во всех исследованиях такого рода наиболее целесообразно применять ротационные вискозиметры с узким зазором из двух коаксиальных цилиндров, обеспечивающих стационарное течение в условиях практически однородного сдвига, неограниченного по величине.

ком порошке полиамида с последующей очисткой по методике [3]. Чистота ГК по результатам количественного анализа методом ВЭЖХ на колонке “Zorbax ODS”, подвижная фаза – ацетонитрил : вода : уксусная кислота (7 : 13 : 1), УФ-детектор ($\lambda = 254 \text{ nm}$), составила 98.1%. Растворитель (этанол) очищали стандартным способом. ГЖХ-анализ на колонке, заполненной неподвижной жидкой фазой ОЕ-301, показал отсутствие примесей в данном растворителе. Реологические свойства растворов ГК изучались в водной и водно-этанольной (10 и 20 об. % этанола) средах при температурах 273–333 К на модифицированном вискозиметре “Rheotest-2.1” с коаксиальными цилиндрами при скорости сдвига 1300 c^{-1} в атмосфере воздуха.

В нашем случае скорость сдвига составила 1300 с^{-1} . Как видно из рис. 1 содержание ГК в воде ниже 3×10^{-5} моль/л недостаточно для образования устойчивых ассоциатов. По-видимому, число соударений и сцеплений частиц и их агрегатов при такой концентрации весьма мала. Вязкость этих систем очень низка, менее ~ 2 мПа. Растворы ведут себя как ньютоновские жидкости и при дальнейшем повышении концентрации, но при достижении ее $\sim 3 \times 10^{-5}$ моль/л, как показывают реологические измерения, количество образовавшихся ассоциатов становится достаточным для образования мицелл. Наблюдается небольшое повышение вязкости, сопровождающееся помутнением растворов. Добавление этилового спирта (до 10 об. %) в растворитель уменьшает число ассоциатов, и критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) при этом увеличивается до $\sim 4\text{--}5$ моль/л (рис. 1). При содержании этанола в водном растворе до 20 об. % ККМ достигает $\sim 1 \times 10^{-4}$ моль/л (рис. 2).

Спирты, так же как и вода, относятся к ассоциированным жидкостям, т.е. таким, у которых межмолекулярные силы имеют определенное направление в пространстве и локализованы в определенных частях молекулы. Ассоциация спиртов происходит благодаря способности их молекул к образованию водородных связей. Уменьшение общего содержания воды в растворителе ведет и к уменьшению структурообразования воды вокруг углеводородных цепей молекулы ГК, находящейся в смешанном растворителе, что и приводит к увеличению ККМ.

В [8] отмечено влияние состава смешанного растворителя на ассоциацию 23-оксиэтилированного лаурилового спирта. В качестве растворителя использовались этанол–вода и 1,4-диоксан–вода. Введение добавок как этанола, так и диоксана приводит к уменьшению чисел ассоциации. Результаты исследования показывают, что исследованный образец ПАВ $\text{C}_{12}\text{H}_{22}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{23}\text{OH}$ не образует мицелл, если концентрация спирта будет превышать 30 об. %. Эти данные согласуются с результатами исследования растворов лаурилсульфата, мицеллы которого распадаются при концентрации этанола в воде $\sim 40\%$.

В нашем случае сольubilизация этанола в полярной части сферических мицелл ГК может не только стерически препятствовать асимметризации, но и затруднять ассоциацию противоионов и поверхностно-активных ионов. По-видимому, основной причиной повышения ККМ ГК в водных растворах с добавлением этанола является усиление стерического эффекта, создаваемого спиртом в периферийной части мицеллы по мере роста его концентрации в растворе.

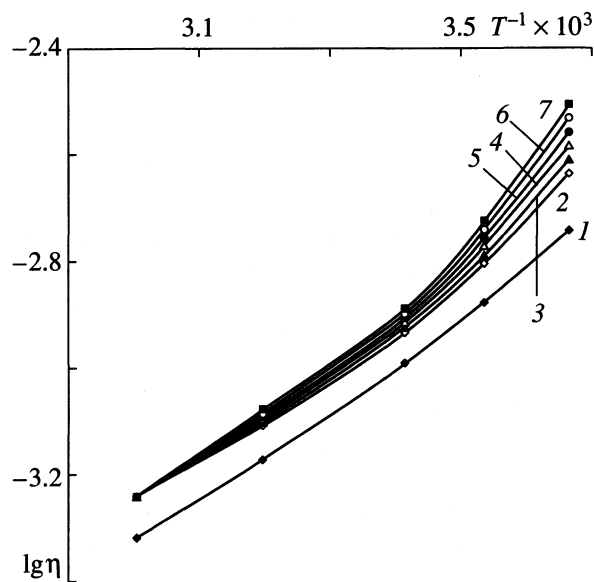


Рис. 3. Кривые зависимости динамической вязкости η от температуры в воде, содержащей 10 об. % этанола, для различных концентраций ГК: 0 (1), 0.08 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.8 (5), 0.9 (6), 1 ммоль/л (7); $D = 1300 \text{ с}^{-1}$.

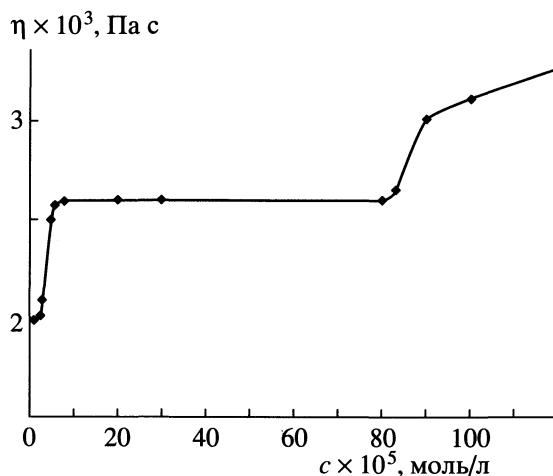


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости η от концентрации ГК в воде, содержащей 10 об. % этанола, $T = 273 \text{ К}$, $D = 1300 \text{ с}^{-1}$.

Для выяснения влияния температуры на мицеллярное состояние водно-спиртовых растворов ГК нами детально исследованы реологические свойства этих растворов в широком интервале концентраций и температур (273–333 К) (рис. 3). Установленное при этом практическое постоянство “кажущейся” энергии активации вязкого течения (20–30 кДж/моль) для растворов ГК с концентрацией 0.1–1 ммоль/л в растворе, содержащим 10 об. % этанола ($D = 1300 \text{ с}^{-1}$) может быть связано с наличием мицелл преимущественно сфероидальной формы.

При дальнейшем увеличении концентрации ГК в этом растворе вязкость ее в широком интервале концентраций остается постоянной. Растворы ведут себя как ньютоновские жидкости, и лишь при достижении содержания ГК $\sim 8-9 \times 10^{-4}$ моль/л (рис. 4) наблюдается увеличение вязкости. Это может свидетельствовать о переходе сферoidalных мицелл в асимметричные. При дальнейшем увеличении концентрации ГК в том же растворе форма мицелл, по-видимому, усложняется с переходом в сплошные мицеллярные слои.

Таким образом, основной причиной повышения ККМ ГК в воде при добавке истинно водорастворимого спирта (этанола) является, вероятно, стерическое препятствие, создаваемое молекулами спирта, которые локализованы в периферийной части мицеллы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толстиков Г.А., Балтина Л.А., Шульц Э.Э., Покровский А.Г. // Биоорганическая химия. 1997. Т. 23. № 9. С. 691.
2. Колядина О.А., Муринов Ю.И. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 460.
3. Лазурьевский Г.В., Терентьева И.В., Шамиурин А.А. Практические работы по химии природных соединений М.: Высшая школа, 1961. С. 106.
4. *Medeni Maskan* // J. Food Eng. 1999. V. 39. P. 389.
5. Муравьев И.А., Башура Г.С., Красова Т.Г. // Фармация. 1974. Т. 23. № 4. С. 14.
6. Муравьев И.А., Пономарев В.Д. // Вопросы изучения и использования солодки в СССР. М.-Л.: Наука, 1966. С. 133.
7. Ребиндер П.В. Избранные труды. М.: Наука, 1978. 368 с.
8. *Becher P.* // Nonionic surfactants. N.Y., 1967. P. 478.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.8

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ФТОРИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

© 2001 г. Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 15.08.2000 г.

При разработке моделей структуры растворов на основе тетраэдрической льдоподобной матрицы воды в качестве структурно-чувствительных показателей предложено использовать концентрацию растворителя и общую концентрацию компонентов в системе. На примере растворов фторсодержащих электролитов показана возможность нахождения с помощью этих величин способа размещения ионов в структуре воды. Подтверждена тенденция возрастания доли частиц в каркасе при увеличении радиуса иона и концентрации электролита. Установлено, что в растворах фторидов металлов I группы изменение энтропии ΔS_{II} тем значительнее, чем выше доля ионов в узлах сетки водородных связей.

В начале 30-х годов Д. Бернал и Р. Фаулер [1] доказали тетраэдрическое расположение молекул H_2O в жидкой воде. Позднее, в 1946 г., О.Я. Самойлов [2] выдвинул идею заполнения пустот в ажурном каркасе свободными молекулами H_2O . В 1952 г. эта модель рассмотрена Ф. Форшлингом [3], который установил степень заполнения пустот (γ) равной 16% при 273 К. По данным [4] она составляет 31.7% (293 К). Согласно расчетам [5], величина γ в интервале 283–333 К в чистой воде и свободной воде растворов электролитов примерно одинакова и укладывается в диапазон 0.2–0.3. В результате рентгеновских исследований получены близкие (0.15–0.33) значения γ при 273–353 К [6].

Идею заполнения пустот в ажурном тетраэдрическом каркасе не только молекулами H_2O , но и другими растворенными частицами, обсуждали и развивали применительно к неэлектролитам и электролитам многие исследователи [5, 7–10]. В [10] предложено уравнение, устанавливающее взаимосвязь между средним мольным объемом раствора и способом расположения ионов в его структуре

$$V_M = V_0 + (a + \gamma b - 1)V_0N, \quad (1)$$

где V_0 – мольный объем чистой воды; a – число мест, занятых внедряющейся молекулой в узлах льдоподобного каркаса воды; b – число занятых молекулой полостей; γ – доля заполнения пустот молекулами H_2O в чистой воде и свободной воде раствора при данных p и T ; N – мольная доля растворенного вещества.

Моделирование структуры водных растворов неорганических электролитов по концентрационной зависимости их плотности варьированием значений коэффициентов a и b этого уравнения проведено в [5, 11–17]. Критерием правильности

найденного сочетания последних служило хорошее согласование теоретических и экспериментальных значений V_M . Показано, что 1 : 1 электролиты могут располагаться следующим образом: оба иона в пустотах ($a = 0, b = 2$); оба иона в каркасном положении ($a = 2, b = 0$); один ион в каркасе, другой – в полости ($a = 1, b = 1$); ионы располагаются в обоих положениях ($a < 1, b > 1$ или $a > 1, b < 1$), при этом коэффициенты имеют дробные значения [5, 12, 14, 16].

В настоящее время этим способом определена структура растворов около 180 электролитов [16]. Однако для некоторых водно-электролитных систем не установлены однозначные значения a и b , так как нахождение ионов в каркасе или полости геометрически равновероятно, если встраивающиеся частицы равновелики и молекуле воды ($r_0 = 1.38 \text{ \AA}$) [18] и полости ($r = 1.56 \text{ \AA}$) [11]. Так, отмечена возможность размещения KF в вариантах: $a = 0, b = 2$, а также $a = 1, b = 1$ [5, 15]. Затруднения возникали при нахождении места расположения в структуре растворов ионов $Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, NH_4^+, F^-$ и др. [5, 11]. Действительно, эти ионы с радиусами (r_i) 0.68, 0.97, 1.33, 1.47, 1.43 и 1.36 \AA [18] могут размещаться в обоих положениях структуры без заметного искажения каркаса воды.

На наш взгляд, для растворов 1 : 1 электролитов, состоящих из ионов, примерно равновеликих молекуле воды, выявить единственно возможный способ их размещения в структуре раствора можно путем сопоставления количества молей воды в растворе (c_ω^p) и таком же объеме чистой воды (c_ω^0), например в 1000 мл. Раствор образуется таким способом, чтобы при введении вещества изменение структуры воды было минимальным [2].

Таблица 1. Содержание компонентов (моль/л) в водном растворе NaF

c_3	c_{ω}^p	$-\Delta c_{\omega}$	$c_{\Sigma} = c_{\omega}^p + c_3$	$c_{\omega}^0 + c_3$	$V_M, \text{ см}^3/\text{моль}$	
					Расчет	Эксперимент
0.2403	55.5060	0.0271	55.7463	55.7192	18.06	17.94
0.4857	55.5220	0.0431	56.0077	55.9646	17.95	17.86
0.7362	55.5271	0.0482	56.2633	56.2151	17.90	17.78
0.9916	55.5146	0.0357	56.5062	56.4705	17.87	17.70
1.2521	55.4960	0.0171	56.7481	56.7310	17.82	17.60

Позднее [15, 16] показано, что этот постулат справедлив и в случае достаточно концентрированных растворов, причем структура самой воды является той матрицей, на которой разворачиваются все взаимодействия в системе.

Исходя из положений [2, 15, 16] приняли, что в присутствии ионов, примерно равновеликих молекуле H_2O , число частиц в узлах каркаса раствора сохраняется равным их числу в каркасе чистой воды. На этом основании предположили, что при замещении молекул H_2O ионами ($a > 0$) количество воды в исходной системе, каковой является чистая вода, уменьшается и $c_{\omega}^p < c_{\omega}^0$. В общем случае разница $c_{\omega}^0 - c_{\omega}^p = \Delta c_{\omega}$ представляется как количество молей воды, замещенных в каркасном положении структуры ионами. Если оба иона в каркасе ($a = 2, b = 0$), следует ожидать, что $\Delta c_{\omega} \approx 2c_3$; если один ион в полости ($a = 1, b = 1$), то $\Delta c_{\omega} \approx c_3$, где c_3 – концентрация электролита, моль/л. При размещении ионов только в полостях структуры ($a = 0, b = 2$) количества воды в растворе и таком же объеме чистой воды должны быть, очевидно, примерно равными: $c_{\omega}^p \approx c_{\omega}^0$.

При разработке моделей структуры растворов 1 : 1 электролитов можно использовать еще один экспериментальный показатель – общую концентрацию компонентов в системе: $c_{\Sigma} = c_{\omega}^p + c_3$. В сравнении с величиной c_{ω}^0 , в зависимости от способа размещения ионов, возможны следующие варианты значений c_{Σ} . Если оба иона в полостях структуры, естественно предположить, что первоначальная концентрация частиц c_{ω}^0 в системе возрастет и $c_{\Sigma} \approx c_{\omega}^0 + c_3$. Если путем замещения молекул воды в каркасе располагается один ион ($a = 1, b = 1$), то общая концентрация компонентов не может сильно измениться. Она должна быть примерно равной количеству частиц в исходной системе, то есть в чистой воде: $c_{\Sigma} \approx c_{\omega}^0$, так как место одного моля воды занято одним молем электролита. При размещении обоих ионов в каркасе ($a = 2, b = 0$) вместо

двух вытесненных молей воды в систему входит лишь один моль электролита, поэтому общая концентрация компонентов уменьшится: $c_{\Sigma} \approx c_{\omega}^0 - c_3$.

Если ион занимает места в обоих положениях структуры воды ($a > 0, b > 0$), то величина c_{Σ} зависит от соотношения коэффициентов a и b уравнения (1). Неравенство $a > b$ означает, что преобладающая часть молекул (или ионов) электролита располагается в каркасе, меньшая – в пустотах. Следовательно, количество молей H_2O , вытесненных из узлов сетки водородных связей, не полностью компенсируется частицами электролита, входящими в полости. В таком случае, очевидно $c_{\Sigma} < c_{\omega}^0$. При $b > a$ “убыль” молекул воды в каркасе “перекрывается” количеством молекул электролита, входящих в пустоты структуры. Тогда логично ожидать, что $c_{\Sigma} > c_{\omega}^0$.

Используя величину Δc_{ω} , можно рассчитать в первом приближении число положений каркаса, занимаемых молекулой электролита: $a \approx \Delta c_{\omega}/c_3$. Следует отметить, что объем мольного каркаса раствора (V_p) в зависимости от размера встраиваемого иона (r_i) может несколько отличаться от объема мольного каркаса воды (V_{ω}) за счет сжатия (если $r_i < r_{\omega}$) или расширения (если $r_i > r_{\omega}$) последнего. На возможное несовпадение величин V_p и V_{ω} по этой причине указывалось в [11]. Кроме того, на величину и характер объемных эффектов при растворении электролита влияют ион-дипольные взаимодействия в системе [4].

Для оценки возможности применения предложенных критериев при разработке моделей структуры растворов, а также для уточнения моделей, созданных ранее из геометрических соображений, рассчитаны значения Δc_{ω} , c_{Σ} , c_{ω}^p и V_M в растворах фторидов щелочных металлов, AgF , NH_4F и HF по концентрационным зависимостям плотности при 291 К [19]. В этих условиях $c_{\omega}^0 = 55.4789$ моль/л. В табл. 1 в качестве примера приведены указанные параметры для растворов NaF.

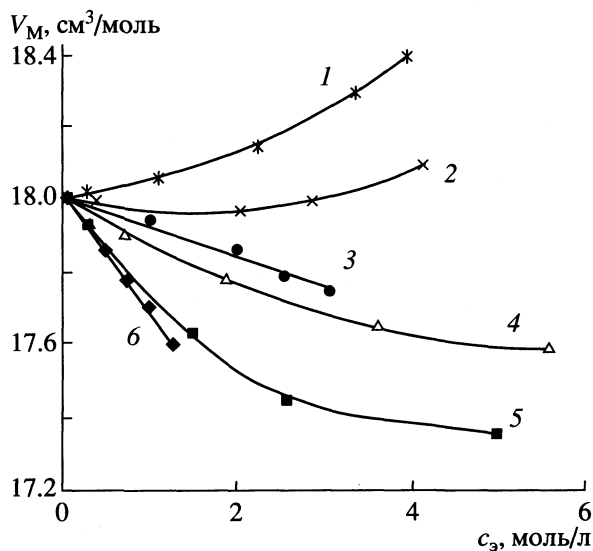


Рис. 1. Зависимости средних молярных объемов растворов электролитов от концентрации: NH_4F (1), RbF (2), HF (3), KF (4), AgF (5), NaF (6).

растанием общего содержания компонентов в системе: $c_\Sigma = c_\omega^p + c_3 \approx c_\omega^0 + c_3$. Отметим, что в реестре веществ, структура растворов которых установлена в [16], соли NaF и AgF не указаны, очевидно вследствие неоднозначности результатов геометрических построений.

Так как доля ионов в полостях структуры одинакова во всем интервале концентраций NaF , зависимость $V_M = f(c_3)$ практически линейна (рис. 1). Однако, как следует из данных табл. 1, значения V_M экспериментальные несколько меньше V_M , рассчитанных по уравнению (1). Причина в том, что последнее не учитывает влияния электрострикции молекул воды, которая обуславливает отрицательный объемный эффект в растворах электролитов [13, 14, 20]. За счет уплотнения молекул воды в электрическом поле ионов в системе появляется возможность размещения еще некоторого количества воды Δc_ω (табл. 1). В связи с этим в растворах NaF $c_\omega^p > c_\omega^0$, $c_\Sigma > c_\omega^0 + c_3$, экспериментальные значения V_M меньше теоретических.

Близкие значения c_ω^p и c_ω^0 в растворах NaF свидетельствуют о том, что в структурной сетке воды не произошло замещения молекул H_2O ионами электролита. Поэтому логично допустить, что они оккупировали полости ажурного каркаса и $a = 0$; $b = 2$. Факт именно такого распределения соли при растворении в воде подтверждается воз-

в растворах AgF до $c_3 \approx 0.4$ моль/л ионы, вероятно, находятся в полостях структуры, так как $c_\omega^p \approx c_\omega^0$ (рис. 2), а $c_\Sigma > c_\omega^0$ (рис. 3) и параметр V_M уменьшается (рис. 1). Очевиден вариант размещения, когда $a = 0$, $b = 2$. При более высоких концентрациях AgF содержание воды в растворе в сравнении с таким же объемом чистой воды уменьшается ($c_\omega^p < c_\omega^0$), что указывает на другой принцип постройки водно-электролитной системы – некоторая часть ионов входит в каркас ($a > 0$). Судя по уменьшению показателя c_ω^p , доля ионов в

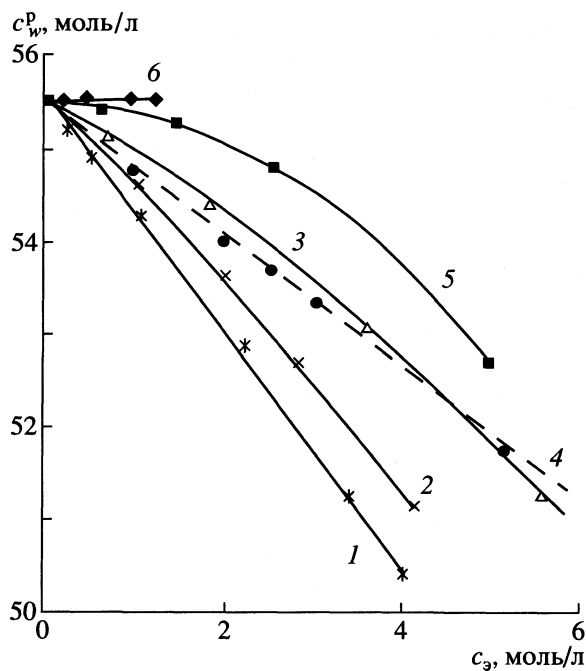


Рис. 2. Содержание воды в растворах электролитов разной концентрации. Обозначения см. рис. 1.

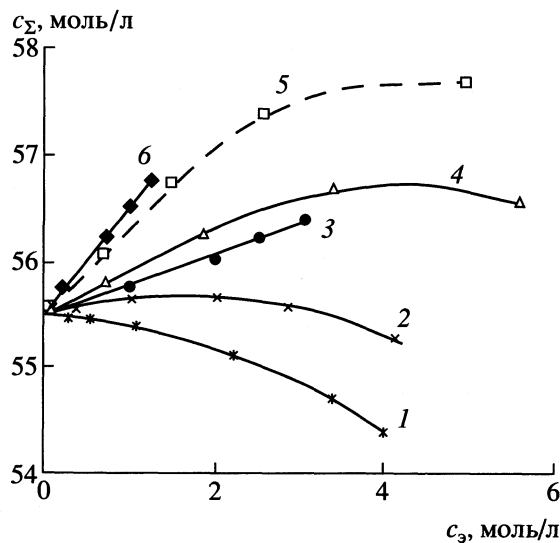


Рис. 3. Общая концентрация компонентов в растворах электролитов. Обозначения см. рис. 1.

Таблица 2. Зависимость параметров раствора электролита от способа размещения ионов в его структуре

a	b	Δc_{ω} , моль/л	c_{Σ} , моль/л	c_{ω}^p , моль/л	V_M , см ³ /моль	Электролиты
0	2	0	$\sim c_{\omega}^0 + c_3$	$\sim c_{\omega}^0$	$V_M < V_0$	NaF, AgF (при $\Delta c_{\omega} < c_3$)
~ 1	~ 1	$\sim c_3$	$\sim c_{\omega}^0$	$\sim c_{\omega}^0 - c_3$	$V_M \approx V_0$	RbF
2	0	$\sim 2c_3$	$\sim c_{\omega}^0 - c_3$	$\sim c_{\omega}^0 - 2c_3$	$V_M > V_0$	RbCl, NH ₄ Br и др.
> 1	< 1	$> c_3$	$< c_{\omega}^0$	$< c_{\omega}^0$	$V_M > V_0$	NH ₄ F
< 1	> 1	$< c_3$	$> c_{\omega}^0$	$< c_{\omega}^0$	$V_M < V_0$	KF, AgF (при $\Delta c_{\omega} > c_3$)

этом положении структуры возрастает с концентрацией.

Выявленная закономерность характерна для всех указанных выше фтористых соединений (рис. 4). Она согласуется с выводом [16] – с ростом c_3 тетраэдрический каркас водородных связей ослабляется, что приводит к увеличению доли замещенных молекул воды. Согласно результатам геометрического моделирования структуры раствора HF, величина $a \approx 0.61$ [11]. Предложенным нами способом получен близкий результат – $a \approx 0.7$ (рис. 4). Значение $a < 1$ означает, что F⁻-ион в растворах HF располагается в каркасе ($\sim 0.7c_3$) и полостях ($\sim 0.3c_3$) водно-электролитной постройки. Из-за его способности занимать углы и пустоты в случае растворов фторсодержащих солей можно говорить, вероятно, только о суммарном присутствии обоих ионов в том или ином положении структуры. Например, для раствора KF найденные значения коэффициента a составляют 0.48–

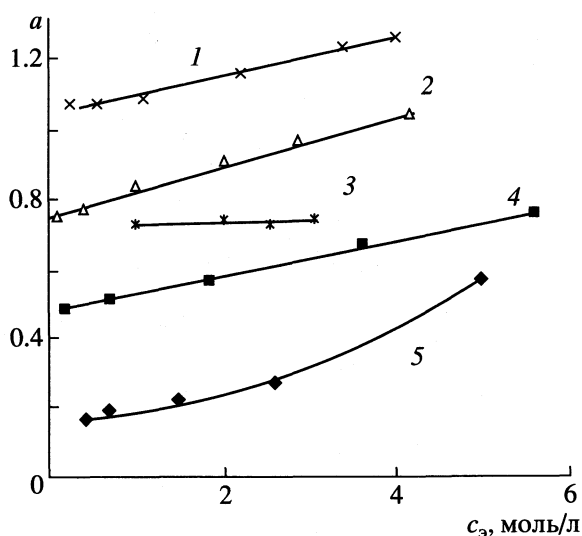


Рис. 4. Зависимости коэффициента a уравнения (1) от концентрации растворов электролитов. Обозначения см. рис. 1.

0.75 в интервале концентраций 0.17–5.58 моль/л. Представительство ионов в каркасе при почти равных радиусах может быть обеспечено как катионами, так и анионами.

В растворах RbF аналогичный характер зависимости $a = f(c_3)$, только доля ионов в каркасе выше – от 0.75 до 1.05. В присутствии многоатомного NH₄⁺-иона в растворах NH₄F коэффициент $a > 1$, что доказывает смешанный тип размещения ионов. Согласно [11], чем сильнее выражено взаимодействие иона с молекулами H₂O, тем при одинаковом втором ионе выше значение a . Предполагается, что большое количество NH₄⁺-ионов в каркасе обусловлено возможностью образования водородных связей с молекулами воды.

Из положения кривых рис. 4 следует, что доля (а) ионов металлов I группы в каркасе растворов их фтористых соединений увеличивается в ряду: Rb⁺ > K⁺ > Ag⁺ > Na⁺ (в растворах NaF значение $a = 0$). Оказалось, что в такой же последовательности возрастает величина изменения энтропии ΔS_{II} , связанного с изменением структуры воды при растворении данных ионов 12.5, 8.2, 0.2 и –1.3 кал/(моль К). Чем больше значение ΔS_{II} , тем выше степень использования каркаса для размещения ионов этих металлов. Можно заключить, что увеличение доли замещенных каркасных молекул H₂O даже равновеликими ионами металлов приводит к уменьшению степени упорядоченности системы.

По характеру зависимости $V_M = f(c_3)$ можно выявить общий принцип образования раствора, если V_M раствора сопоставить с величиной V_0 чистой воды (рис. 1). Так при заполнении ионами пустот $V_M < V_0$, так как возрастает c_{Σ} в системе. Если средние молярные объемы чистой воды и раствора примерно равны, очевиден вариант размещения, когда $a \sim 1$ и $b \sim 1$, и т.д. В табл. 2 показана взаимосвязь между способом размещения ионов в структуре воды (коэффициенты a и b) и значениями c_{ω}^p , c_{Σ} и V_M растворов электролитов. Наличие таковой приводит к выводу, что содержание воды

и общая концентрация компонентов в растворах электролитов являются структурно чувствительными показателями, как и средний мольный объем раствора V_M .

Таким образом, с помощью предложенного метода можно разрабатывать и уточнять структуру растворов электролитов и в первом приближении рассчитывать коэффициенты, отражающие способ встраивания ионов в ажурный тетраэдрический каркас воды при разной концентрации раствора электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бернал Д., Фаулер Р. // Успехи физ. наук. 1934. Т. 14. № 5. С. 584.
2. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
3. Forsling E. // Acta Polytech. 1952. № 5. P. 9.
4. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. М.: Химия, 1973. 303 с.
5. Лященко А.К. // Журн. структур. химии. 1968. Т. 9. № 5. С. 781.
6. Фишер И.З., Андрианова И.С. // Там же. 1966. Т. 7. № 3. С. 337.
7. Бокий Г.Б. // Успехи химии. 1954. Т. 23. С. 605.
8. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
9. Beck I. // Phys. Z. 1939. № 40. S. 474.
10. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. 1966. Т. 7. № 3. С. 331.
11. Лященко А.К. Физическая химия растворов / Под ред. О.Я. Самойлова. М.: Наука, 1972. С. 5.
12. Лященко А.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 2. С. 287.
13. Лященко А.К. // Там же. 1975. № 12. С. 2631.
14. Лященко А.К., Чурагулов Б.Р. // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 6. С. 60.
15. Лященко А.К., Иванов Л.А. // Координац. химия. 1982. Т. 8. № 3. С. 291.
16. Лященко А.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 167.
17. Лященко А.К. // Там же. 1976. Т. 50. № 11. С. 2729.
18. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
19. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974. 984 с.
20. Eucken Z. // Elektrochem. 1948. № 6. S. 51.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.135

**ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ И НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКАЯ ГИДРАТАЦИЯ
СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

© 2001 г. А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский

Московский государственный инженерно-физический институт (технический университет)

Поступила в редакцию 09.10.2000 г.

При допущении независимости процессов ионной ассоциации и нестехиометрической гидратации предложена модель растворов сильных электролитов 1–1. Обоснованы уравнения для коэффициентов активности компонентов и избыточной энергии Гиббса, которые содержат два параметра: константу ионной ассоциации и число нестехиометрической гидратации в стандартном состоянии. Показано, что модель адекватно описывает концентрационные зависимости активности воды и среднеионных коэффициентов активности электролитов.

В области термодинамики бинарных водных растворов электролитов выполнены обширные теоретические и экспериментальные исследования, накоплен огромный справочный материал [1, 2]. На основе различных, часто взаимоисключающих представлений, предложен ряд моделей растворов, уравнения которых математически адекватно описывают зависимости среднеионных коэффициентов активности (γ_{\pm}), осмотических коэффициентов растворов или активности воды (a_w) от моляльной концентрации электролитов. Эти уравнения обычно содержат эмпирические параметры, физический смысл которых не всегда выявлен в достаточной степени [1–12]. Интерес к проблеме моделирования термодинамических свойств растворов значительно возрос в последнее время [4–12]. Это свидетельствует о том, что общепринятая теория растворов пока не создана.

Основной вклад в неидеальность водных растворов вносят ионная ассоциация и гидратация. Целью работы явился анализ вклада этих факторов в термодинамические свойства растворов электролитов. При этом ионную ассоциацию учитывали термодинамической константой равновесия соответствующей химической реакции, а взаимодействия ионов с молекулами воды – в рамках ранее предложенных при анализе свойств водных растворов гидрофильных неэлектролитов представлений о нестехиометрической гидратации [12].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При обосновании уравнений модели использовали следующие допущения. Основные взаимодействия в растворе (ионная ассоциация и гидратация) происходят независимо, причем их вклад в неидеальность аддитивен. Раствор электролита рассматривается как идеальный ассоциирован-

ный по Пригожину [13]. В качестве стандартного состояния для воды выбрано чистое вещество, а для электролита – бесконечно разбавленный раствор гидратов ионов. Для простоты в работе исследование вкладов гидратации и ассоциации в неидеальность далее рассматривается на примере растворов электролитов 1–1.

Ионная ассоциация. В приближении закона разбавления Оставальда для процесса



степень диссоциации (α) электролита определяется уравнением

$$\alpha = ((1 + 4k_a m)^{1/2} - 1)/2k_a m, \quad (2)$$

где k_a – константа ионной ассоциации, m – моляльная концентрация электролита по процедуре приготовления раствора. Отметим, что значение k_a связано с константой ассоциации k в моляльной шкале концентраций соотношением $k = k_a/n_w$, где n_w – количество вещества в 1000 г воды.

В идеальном ассоциированном растворе неэлектролита рациональный коэффициент активности воды $f_{w,a}$ равен [13]:

$$f_{w,a} = x_{w,a}/x_w \quad (3)$$

После подстановки в (3) стандартного определения мольной доли воды x_w в идеальном растворе и выражения

$$x_{w,a} = n_w/(n_w + (1 + \alpha)m), \quad (4)$$

для мольной доли воды $x_{w,a}$ в ассоциированном растворе, получим уравнение связи рационального коэффициента активности воды с составом для ионной ассоциации:

$$f_{w,a} = (n_w + 2m)/(n_w + (1 + \alpha)m). \quad (5)$$

Проводя аналогичные рассуждения для электролита, можно записать

$$f_a = x_{\pm}/x, \quad (6)$$

где f_a – рациональный коэффициент активности электролита, учитывающий в явном виде вклад ионной ассоциации в неидеальность, x_{\pm} – мольная доля ионов в реальном растворе, равная

$$x_{\pm} = 2m/[(n_w + (1 + \alpha)m)]\alpha. \quad (7)$$

Итоговое выражение имеет вид

$$f_a = \frac{n_w + 2m}{n_w + (1 + \alpha)m}\alpha. \quad (8)$$

Рассматривая совместно (8) и (5), можно определить соотношение между рациональными коэффициентами активности воды и электролита при исключении из внимания всех видов взаимодействий, кроме ионной ассоциации

$$f_a = \alpha f_{w,a}. \quad (9)$$

Нестехиометрическая гидратация ионов. При рассмотрении вклада гидратации в неидеальность раствора допустим, что молекулы воды взаимодействуют только с ионами. В равновесии одновременно могут присутствовать гидраты ионов с разными стехиометрическими числами гидратации. Обозначим через $n_{+,i}$ и $n_{-,i}$ – число молей соответственно катионов и анионов, гидратированных i -молекулами воды. В этом случае среднее текущее число гидратации h запишем в виде:

$$h = (\sum n_{+,i} + \sum n_{-,i})/2n \quad (10)$$

Суммирование проводится по всем возможным целым числам гидратации. Выражение в числителе уравнения (10) представляет собой общее число молей связанной воды $n_{w,b}$ в растворе при данной концентрации.

В общем случае среднее число гидратации зависит от состава. Эта зависимость найдена с использованием физической аналогии между гидратацией ионов электролита молекулами воды и мономолекулярной ленгмюровской адсорбцией [14] в виде

$$h = h_1 x_w, \quad (11)$$

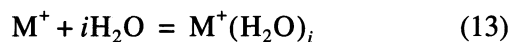
где h_1 – число нестехиометрической гидратации в стандартном состоянии. Как и текущее число гидратации h , оно в общем случае не является целочисленным, поскольку характеризует результат усреднения ансамбля гидратов по гидратным числам катионов и анионов.

Для рассматриваемых систем уравнение Гиббса–Дюгема имеет вид:

$$n_w d \ln x_w + \sum n_{+,i} d \ln x_{+,i} + \sum n_{-,i} d \ln x_{-,i} = 0, \quad (12)$$

где $x_{+,i}, x_{-,i}$ – соответственно мольные доли катионов и анионов, гидратированных i -молекулами воды.

Процесс гидратации, например, катиона i молекулами воды



можно описать константой равновесия $k_{+,i}$ типа

$$k_{+,i} = x_{+,i}/x_{+,0}x_w^i, \quad (14)$$

где $x_{+,0}$ – мольная доля негидратированных катионов. Аналогичный процесс и константу равновесия можно записать и для анионов. Выражая $x_{+,i}$ и $x_{-,i}$ из уравнений типа (14) и подставляя их в (12), получим

$$(n_w + n_{w,b})d \ln x_w + n_{+,i}d \ln x_{+,0} + n_{-,i}d \ln x_{-,0} = 0. \quad (15)$$

Воспользуемся следующими выводами модели идеального ассоциированного раствора [13]: $x_{+}f_{+,h} = x_{+,0}$ для катионов, и $x_{-}f_{-,h} = x_{-,0}$ для анионов, где $f_{+,h}, f_{-,h}$ – рациональные коэффициенты активности катионов и анионов, определяемые гидратацией, а $x_{+,0}$ и $x_{-,0}$ – мольные доли неассоциированных катионов и анионов. В этом случае (15) преобразуется к виду

$$n_{w,b}d \ln x_w + n_{+,i}d \ln f_{+,h} + n_{-,i}d \ln f_{-,h} = 0. \quad (16)$$

Определим вклад гидратации в рациональный среднеионный коэффициент активности электролита как

$$(f_{\pm,h})^2 = f_{+,h}f_{-,h}. \quad (17)$$

С учетом (10), (11) и (17) преобразуем (16) к виду

$$hd \ln x_w + d \ln f_{\pm,h} = 0. \quad (18)$$

После интегрирования получим для коэффициента активности электролита:

$$\ln f_{\pm,h} = h_1 x, \quad (19)$$

и для коэффициента активности воды:

$$\ln f_{w,h} = h_1 (\ln x_w + x). \quad (20)$$

Зависимость, выражаемая уравнением (19) – функция, возрастающая с ростом концентрации по линейному закону, а уравнением (7) – монотонно убывающая функция. Поэтому в общем случае можно ожидать, что суммарный коэффициент активности электролита, записываемый в виде

$$\gamma_{\pm} = (1-x) \left(\frac{2\alpha}{2-x(1-\alpha)} \exp(h_1 x) \right)^{1/2}, \quad (21)$$

будет иметь минимум, который и наблюдается для растворов многих электролитов. Знание концентрационной зависимости коэффициентов ак-

Таблица 1. Параметры описания концентрационной зависимости коэффициента активности электролитов 1–1 в водных растворах при 25°C

Электролит	k_a	k	h_1	$S \times 10^3$	$S_\gamma \times 10^2$
AgNO ₃	13.5	0.24	-6.4	2	0.6
CsBr	10.8	0.20	4.8	0.2	0.7
CsCl	10.8	0.20	5.6	0.7	0.8
CsI	10.1	0.18	3.1	0.5	1
CsNO ₃	12.6	0.23	-7.5	0.2	0.5
CsOH	9.3	0.17	25.0	0.3	0.8
KBr	7.2	0.13	7.8	0.7	2
KCl	7.8	0.14	7.3	0.6	2
KCNS	6.8	0.12	5.4	1	2
KF	8.7	0.16	12.3	0.5	1
KI	6.5	0.12	9.1	1	2
KNO ₃	11.0	0.20	-6.5	0.3	1
KOH	11.3	0.20	22.2	1	2
LiBr	15.1	0.27	29.4	3	6
LiCl	12.0	0.22	24.8	2	4
LiClO ₄	7.2	0.13	28.1	0.5	2
LiI	7.1	0.13	29.2	0.7	2
LiNO ₃	4.4	0.08	15.9	3	5
LiOH	12.7	0.23	5.4	0.7	1
NaBr	8.1	0.15	14.9	0.5	1
NaBrO ₃	9.3	0.17	1.4	0.4	1
NaCl	8.8	0.16	12.9	1	1
NaClO ₄	6.7	0.12	8.1	0.7	2
NaI	7.8	0.14	18.2	0.5	2
NaNO ₃	7.4	0.13	1.6	0.7	2
NaOH	11.7	0.21	16.5	2	2
NaClO ₃	7.2	0.13	4.9	0.7	2
NaCNS	6.0	0.11	13.5	0.9	3
NaF	11.0	0.20	9.0	0.3	0.9
NH ₄ Cl	6.7	0.12	6.2	1	2
NH ₄ NO ₃	8.7	0.16	-0.8	2	2
RbBr	8.3	0.15	7.7	0.6	2
RbCl	8.6	0.16	6.6	0.5	1
RbI	8.7	0.16	5.9	0.5	1
RbNO ₃	12.2	0.22	-6.8	0.4	0.5
KTol	6.7	0.12	-5.27	0.6	2
LiReO ₄	6.6	0.12	17.4	0.8	2
LiTol	7.2	0.13	6.8	0.8	2
NaReO ₄	8.3	0.15	1.2	0.4	1
NaTcO ₄	12.0	0.22	5.3	2	1
NaTol	6.4	0.12	-0.5	0.9	2

тивности компонентов позволяет получить для избыточной энергии Гиббса уравнение

$$G_m^E = \frac{RT}{2} \left(h_1 [x_w \ln x_w + x] + \ln \frac{n_w + 2m}{n_w + (1 + \alpha)m} + x \ln \alpha \right) \quad (22)$$

Это уравнение лежит в основе определения концентрационных зависимостей прочих избыточных функций раствора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет термодинамических свойств растворов основывается на аппарате коэффициентов активности воды f_w и γ_{\pm} . Поэтому обычно описание концентрационной зависимости коэффициентов активности служит проверкой на адекватность термодинамической модели. Известные модели растворов [1–11] используются и проверяются главным образом при описании зависимостей γ_{\pm} от моляльности электролитов на базе данных, представленной в монографии [1].

При описании данных по a_w или по γ_{\pm} получаемые значения параметров модели могут несколько отличаться. Несмотря на существование такого расхождения, наличие двух параметров позволяет реализовать такой метод их оценки, который приводит к самосогласованным значениям γ_{\pm} и a_w . При этом значения параметров находят методом наименьших квадратов по концентрационной зависимости γ_{\pm} при условии минимума средней квадратичной ошибки по a_w .

При логарифмировании уравнения (21) полученная функция, содержащая два параметра, линейна по параметру h_1 и нелинейна по параметру k_a . Для нахождения этих параметров сначала фиксируется k_a , затем с помощью линейного метода наименьших квадратов находится h_1 . Решением считается та пара значений параметров, при которой функция

$$S(h_1) = \left[\frac{\sum_i (a_{w,i}^{\text{exp}} - a_{w,i}^{\text{mod}}(h_1))^2}{(N-3)} \right]^{1/2} \quad (23)$$

минимальна. Здесь N – число экспериментальных точек. В (23) активность воды определена соотношением

$$a_w = x_w \left[x_w \frac{h_1}{2} \frac{2 \exp(h_1 x)}{2 - (1 - \alpha)x} \right]^{1/2} \quad (24)$$

Понятно, что значения параметров можно оценивать с использованием аналогичной процедуры по a_w или по избыточной энергии Гиббса (22).

Проведено моделирование как справочных данных [1, 2], так и результатов многочисленных оригинальных работ. Для далеко неполного перечня исследованных растворов неорганических и органических солей электролитов параметры уравнения (22), а также значения стандартных отклонений S – для a_w и S_γ – для γ_{\pm} , найденных с помощью уравнения, аналогичного (23), приведены

в табл. 1. В табл. 2 приведены параметры модели для растворов ряда кислот.

Результаты, приведенные в табл. 1, 2, а также накопленный нами опыт применения уравнений (21) и (22) для описания данных, полученных для широкого круга водных и неводных растворов электролитов, позволяет сформулировать следующие основные закономерности.

Описание данных математически адекватно для сильных электролитов, ионная ассоциация которых ограничивается образованием ионных пар. Для таких электролитов значения параметров модели близки к установленным различными авторами. Значения константы ассоциации K для NaCl и KCl, например, по данным различных методов исследования при 25°C составляет около 0.3 моль/л [15]. По данным табл. 1 для этих солей значение K составляет около 0.2. Число нестехиометрической гидратации NaCl по нашим данным составляет 12.9, тогда как по данным диффузии число гидратации для этой соли равно 13.5 [16].

Числа нестехиометрической гидратации для ряда солей отрицательны. Такие значения характерны для электролитов, катионы которых являются "структуроразрушителями" по Самойлову.

Таблица 2. Параметры описания концентрационной зависимости коэффициента активности некоторых кислот в водных растворах при 25°C

Кислота	k_a	k	h_1	$S \times 10^3$	$S_\gamma \times 10^2$
HBr	9.2	0.17	30.0	0.4	1
HCl	10.4	0.19	26.5	1	3
HClO ₄	17.0	0.31	31.6	4	10
HNO ₃	7.4	0.13	16.8	5	2
HReO ₄	14.6	0.26	19.9	3	3
HTcO ₄	24.6	0.44	24.1	6	8

Кроме того, отрицательные значения h_1 наблюдаются для электролитов, которые в исследуемой области концентраций образуют ионные тройники и более сложные ассоциаты (например, AgNO₃). Большие значения h_1 для солей лития, некоторых кислот и щелочей свидетельствуют о том, что использованные в работе Ленгмюровские представления для этих растворов являются грубым приближением.

Отметим, что уравнения большинства современных моделей растворов включают в качестве

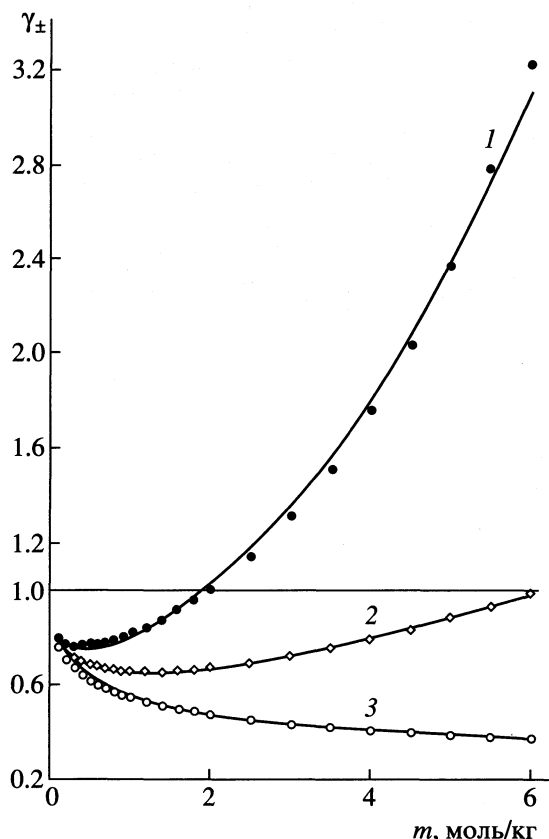


Рис. 1. Зависимости среднеионного коэффициента активности от концентрации в водных растворах HCl (1), NaCl (2) и NaNO₃ (3) при 25°C.

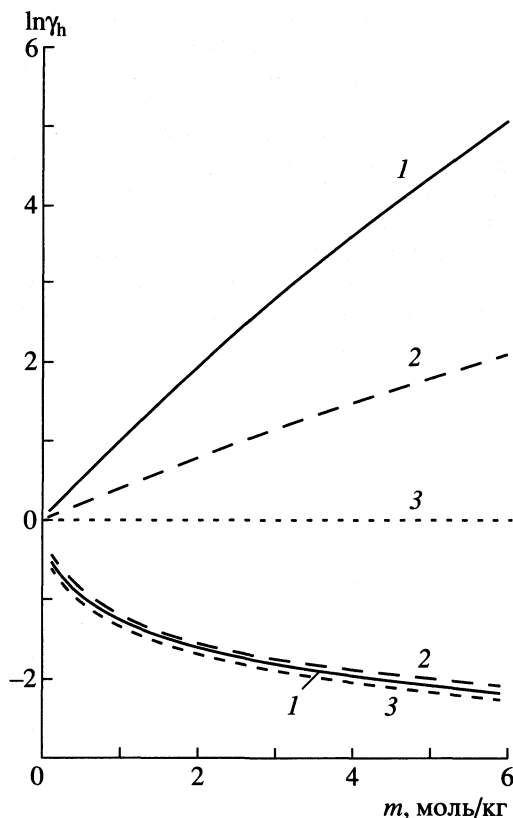


Рис. 2. Зависимости от концентрации вкладов гидратации и ионной ассоциации в среднеионный коэффициент активности HCl (1), NaCl (2) и NaNO₃ (3) при 25°C.

первых термов соотношения того или иного приближения теории Дебая–Хюккеля. Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что для описания прохождения концентрационной зависимости коэффициентов активности через минимум достаточен учет ионной ассоциации и гидратации. В частности, на рис. 1 представлены результаты моделирования значений γ_{\pm} (сплошные линии) в водных растворах HCl, NaCl и NaNO₃. Видно, что как для случая с монотонно убывающей кривой (NaNO₃), так и для экстремальных зависимостей (HCl, NaCl), уравнения модели адекватно передают ход экспериментальных кривых.

Модель в явном виде позволяет учитывать вклад обоих типов взаимодействий в неидеальность. В логарифмическом масштабе на рис. 2 представлены вклады гидратации и ассоциации в моляльный коэффициент активности в водных растворах HCl, NaCl и NaNO₃. С ростом концентрации растворенного вещества эти вклады представляют собой монотонные возрастающую и убывающую функции, соответственно. Суперпозиция этих кривых приводит к кривой с минимумом. Отметим, что для структуроразрушителей неидеальность обусловлена главным образом ионной ассоциацией.

Итак, модель идеального ассоциированного раствора эффективна при интерпретации и описании свойств растворов электролитов. Она математически адекватно описывает и ряд других термодинамических свойств растворов раз личных электролитов во всем диапазоне изменения их концентрации. Ее особенностями являются учет взаимодействия ионов с молекулами растворителя в рамках представлений о нестехиометрической гидратации, а ионной ассоциации – в явном виде через изменение концентрации раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
2. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. 418 с.
3. Сергиевский В.В., Шур В.А., Дубровская В.В. Методы расчета свойств растворов электролитов. Растворы. Расплавы. (Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ). 1986. Т. 3. С. 3–116.
4. Путцер К.С. Термодинамическое моделирование в геологии. М.: Мир, 1992. С. 110.
5. Barthel J., Krienke H., Kunz W. Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. Berlin: Springer, 1998. P. 440.
6. Аллахвердов Г.Р. // Докл. РАН. 1996. Т. 349. № 3. С. 335.
7. Кузнецова Е.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1915.
8. Heyrovská R.J. // Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 6. P. 1789.
9. Abovsky V., Liu Y., Watanasiri S. // Fluid Phase Equilibria. 1998. V. 150–151. P. 277.
10. Taghikhani V., Vera J.H. // Ind. Eng. Chem. 2000. V. 39. P. 759–766.
11. Lin C.-L., Tseng H., Lee L. // Fluid Phase Equilibria. 1998. V. 152. № 1. P. 169.
12. Рудаков А.М., Сергиевский В.В., Лиништыц А.Г. // Докл. РАН. 1996. Т. 349. № 6. С. 776.
13. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1966. 509 с.
14. Рудаков А.М. Феноменологическая гидратная модель растворов гидрофильных неэлектролитов. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МИФИ, 1997.
15. De Robertis A., De Stefano C., Rigano S., Sammartano S. Thermochimica Acta. 1987. V. 115. P. 241.
16. Эрдеу-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.536.7:547.455.623-145

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ 18-КРАУН-6-ЭФИРА С МОНО- И ДИСАХАРИДАМИ В ВОДЕ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

© 2001 г. Е. В. Парфенюк

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 10.10.2000 г.

Измерены изменения энтальпий растворения 18-краун-6-эфира в водных и диметилформамидных растворах моно- и дисахаридов (D-глюкоза, D-галактоза, D-мальтоза, сахароза) при 298.15 К. На их основе рассчитаны парные вириальные энтальпийные коэффициенты взаимодействий между 18-краун-6 и указанными сахарами в воде и диметилформамиде.

Данная работа посвящена изучению взаимодействий 18-краун-6-эфира с моно- и дисахаридами в воде и диметилформамиде с целью получения новой информации о взаимодействиях между неэлектролитами с различными функциональными группами. Как известно, молекулы сахаридов полифункциональны. Наличие нескольких ОН-групп свидетельствует о способности этих молекул к образованию водородных связей и о их гидрофильном характере [1–3]. С другой стороны, есть немало работ, авторы которых считают, что сахара обладают гидрофобными свойствами и их необходимо учитывать при изучении взаимодействий с другими соединениями в воде (например, [4–6]). Характерной особенностью краун-эфиров является наличие центральной гидрофильной полости и относительно подвижной “каркасной” структуры с гидрофобной наружной поверхностью [7]. Кроме того, интересно выяснить, какую роль в указанных взаимодействиях играет природа растворителя. В данной работе в качестве растворителей выбраны вода и диметилформамид. Вода является сильно ассоциированной жидкостью благодаря развитой трехмерной сетке водородных связей [8]. Диметилформамид характеризуется сильным диполь-дипольным взаимодействием [9]. Выбор указанных растворителей связан также с их хорошей растворяющей способностью по отношению к исследуемым веществам.

Исследование взаимодействий сахарид–краун-эфир имеет важное значение для биохимических процессов, так как краун-эфиры часто рассматриваются как модели макроциклических антибиотиков и энзимов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы D-глюкозы, D-галактозы и сахарозы (квалификации “ч”) перекристаллизовывались из спирта и высушивались под вакуумом в течение нескольких суток при 350 К. D-мальтоза (квали-

фикации “ч”) перекристаллизовывалась из воды в виде кристаллогидрата, содержащего одну молекулу воды. При приготовлении водных растворов учитывалось содержание воды в кристаллогидрате. Степень чистоты 18-краун-6-эфира, синтезированного в НПО “ИРЕА”, проверенная хроматографически, составила более 99 мол. %. Диметилформамид (ДМФА) (квалификации “ч”) очищался по методике [10]. В эксперименте использовался свежеперегнанный деионизованный бидистиллят. Физико-химические характеристики реагентов ($T_{\text{кип}}$, $T_{\text{пл}}$, плотность) соответствовали справочным данным [11]. Все растворы готовились гравиметрически.

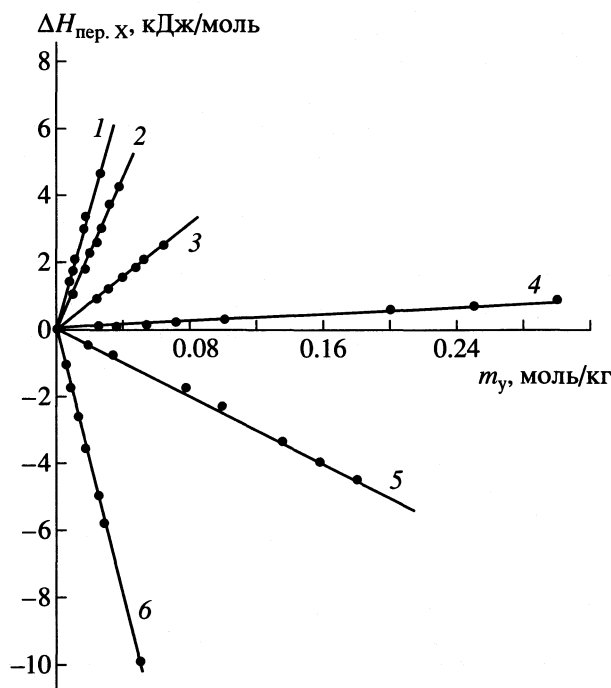
Изменения энтальпий растворения 18-краун-6-эфира в водных и диметилформамидных растворах сахаридов определены на изотермическом калориметре при 298.15 К. Калориметрическая ячейка объемом 70 мл изготовлена из титана. В ней находится датчик температуры (терморезистор конструкции Карманова), нагреватель, ампулодержатель и ампулодробиватель, мешалка и ртутный затвор для предотвращения теплопотерь. Ячейка помещалась в изотермическую оболочку в виде латунного стакана. Система двойного термостатирования позволяла поддерживать температуру в ячейке с точностью $\pm 5 \times 10^{-3}$ К. Калибровка проводилась путем измерения количества теплоты, подаваемого в ячейку при пропускании тока через нагреватель ($R = 11.56$ Ом). Для оценки точности и надежности работы калориметра была проведена серия измерений тепловых эффектов растворения KCl в воде при различных концентрациях. Ошибка в измерении тепловых эффектов не превышала 0.08 Дж. Величина максимальной относительной погрешности в $\Delta H_{\text{раств}}$ составляла не более 0.6%.

Навески 18-краун-6-эфира растворяли в водных и диметилформамидных растворах сахаридов различной концентрации ($0.00 \leq m_{\gamma} \leq 0.10$ моль/кг). Молярность 18-краун-6-эфира не превышала $2 \times$

Парные вириальные энтальпийные коэффициенты (кДж кг моль^{-2}) взаимодействия моно- и дисахаридов (Y) с 18-краун-6-эфиром (X) в воде и диметилформамиде (ДМФА) при 298.15 К (в скобках указаны величины 95%-ного доверительного интервала)

Y	H ₂ O	ДМФА
D-глюкоза	0.96 (0.07)	84.68 (0.75)
D-галактоза	49.54 (0.47)	
D-мальтоза (моногидрат)	-10.70 (0.13)	18.35 (0.22)
сахароза	-98.28 (0.26)	

$\times 10^{-3}$ моль/кг. В этом концентрационном интервале величина $\Delta H_{\text{раств}}$ не зависела от содержания краун-эфира, поэтому изменение энтальпии растворения при бесконечном разведении рассчитывалось как средняя величина нескольких измерений. Данные по $\Delta H_{\text{раств}}$ для 18-краун-6-эфира в водных растворах D-глюкозы и D-мальтозы взяты из [12, 13] и дополнены экспериментальными точками с целью расширения концентрационного интервала в области малых содержаний сахаридов. Рассчитанные с их учетом парные вириальные энтальпийные коэффициенты отличаются от данных [12, 13] в пределах погрешности. Это подтверждает надежность полученных результатов.



Зависимости изменения энтальпии переноса 18-краун-6-эфира (X) из чистых растворителей (H₂O, ДМФА) в их смеси с моно- и дисахаридом (Y) различного состава при 298.15 К: D-глюкоза + ДМФА (1), D-галактоза + H₂O (2), D-моногидрат мальтозы + ДМФА (3), D-глюкоза + H₂O (4), D-моногидрат мальтозы + H₂O (5), сахароза + H₂O (6).

На основе экспериментальных значений $\Delta H_{\text{раств}}$ рассчитаны изменения энтальпии при переносе 18-краун-6-эфира (X) из чистого растворителя (S) в растворы сахаридов различного состава в этих растворителях

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{пер., X}}(S \rightarrow S + Y) &= \\ &= \Delta H_{\text{раств., X}}(S + Y) - \Delta H_{\text{раств., X}}(S), \end{aligned} \quad (1)$$

где Y — моно- или дисахарид.

Парные вириальные энтальпийные коэффициенты взаимодействий между 18-краун-6-эфиром и сахарами рассчитывались [14] по уравнению [14]

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{пер., X}}(S \rightarrow S + Y)/m_Y &= \\ &= 2h_{XY} + 3m_Y h_{XY} + 3m_X h_{XXY} + \dots, \end{aligned} \quad (2)$$

где m_X и m_Y — молярности краун-эфира и сахара соответственно, h_{XY} , h_{XY}^2 и h_{XXY} — парные и триплетные вириальные энтальпийные коэффициенты. Так как в работе использовались очень маленькие концентрации m_X , то соответствующим членом в уравнении (2) можно пренебречь. Величины коэффициентов h_{XY} находились по методу наименьших квадратов и приведены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке представлены зависимости изменения энтальпии при переносе 18-краун-6-эфира из чистых растворителей (H₂O, ДМФА) в их смеси с моно- и дисахаридом. Все эти зависимости прямолинейны, а исследуемые системы можно разделить на три группы.

1. Системы, для которых перенос 18-краун-6-эфира сопровождается эндотермическим эффектом; увеличение концентрации сахара в растворителе приводит к тому, что процесс переноса становится все менее энергетически выгодным (D-глюкоза + ДМФА, D-галактоза + H₂O, D-моногидрат мальтозы + ДМФА).

2. Системы, для которых перенос 18-краун-6-эфира происходит с выигрышем в энтальпии при росте содержания сахара (D-моногидрат мальтозы + H₂O, сахароза + H₂O).

3. “Пограничная” система (D-глюкоза + H₂O).

Необходимо отметить, что процесс переноса 18-краун-6-эфира из ДМФА в его смеси с сахарами менее предпочтителен по сравнению с переносом краун-эфира из воды в ее смеси с тем же сахаридом. По-видимому, такие особенности поведения исследуемых систем связаны с различиями в структурах сахаридов, в их состояниях в растворе, а также в свойствах растворителей.

В таблице представлены рассчитанные на основе экспериментальных данных парные вириальные энтальпийные коэффициенты взаимодействий 18-краун-6-эфира с исследуемыми моно- и

дисахаридами в воде и ДМФА. Взаимодействие 18-краун-6-эфира с D-галактозой в воде характеризуется положительным коэффициентом h_{XY} . Для D-глюкозы эта величина близка к нулю. Положительный знак коэффициента h_{XY} показывает, что для парных взаимодействий между гидратированными молекулами 18-краун-6-эфира и D-галактозы характерно отталкивание. Существует несколько возможных вкладов на молекулярном уровне, которые могут привести к положительным коэффициентам h_{XY} . Один из них – это дегидратация взаимодействующих молекул. Согласно модели, развитой в [15, 16], взаимодействия частиц в растворе происходит через перекрывание их гидратационных оболочек и частичную дегидратацию. Молекулы сахаридов в воде сильно гидратированы. Их гидратация зависит не только от числа ОН-групп в молекуле, но и от комплементарности их расположения по отношению к структуре воды [1]. Кроме того, значительную роль для этих систем играет гидрофобная гидратация, которая определяется площадью гидрофобной поверхности молекулы [5]. Авторы [6] считают, что молекула D-галактозы более гидрофобна по сравнению с D-глюкозой. В результате гидрофобной гидратации молекулы воды в гидратационной оболочке, окружающей неполярные фрагменты молекул сахаридов, образуют более прочные водородные связи друг с другом по сравнению с чистой водой. О различии в гидратационных свойствах D-глюкозы и D-галактозы свидетельствуют данные по их парциальным молярным сжимаемостям в воде [17]. Вероятно, именно дегидратация вносит свой доминирующий вклад в положительную величину h_{XY} .

Молекулы дисахаридов по сравнению с моносахаридами имеют значительно больше ОН-групп. Однако вследствие образования внутримолекулярных водородных связей и стерических препятствий между мономерными единицами дисахарида число свободных групп ОН в их молекулах уменьшается [18]. Это становится возможным благодаря дополнительной степени свободы в результате вращения моносахаридных единиц вокруг гликозидной связи. Кроме того, авторы [6] считают, что гидрофобная гидратация сахарозы значительно меньше, чем для глюкозы и фруктозы вместе взятых. Таким образом, в результате конформационной подвижности молекул дисахаридов относительно гликозидной связи вклад от дегидратации этих молекул уменьшается, а возможность для специфического взаимодействия с 18-краун-6-эфиром возрастают, что приводит к отрицательным величинам h_{XY} .

Большое отрицательное значение коэффициента h_{XY} для взаимодействия сахарозы с 18-краун-6-эфиром свидетельствует о сильном взаимодействии, приводящем к образованию молекулярных ассоциатов. Для получения более полной информации о типе ассоциатов и характере взаимодей-

ствий между исследуемыми веществами необходимы дополнительные исследования. Разница в величине h_{XY} для D-мальтозы и сахарозы связана, вероятно, с различием в мономерных единицах, составляющих эти дисахарида. Отметим только, что в [19] обнаружено существование комплекса между сахарозой и β -циклодекстрином в воде. Они считают, что комплекс образуется за счет когезивных взаимодействий между сахарозой и единицами глюкозы, составляющими циклодекстрин.

Парные вириальные энтальпийные коэффициенты взаимодействия между 18-краун-6-эфиром и D-глюкозой и D-мальтозой (моногидрат) в ДМФА (таблица) положительны и значительны по величине, особенно в случае D-глюкозы. Взаимодействие растворенное вещество – растворитель для указанных веществ в ДМФА сильнее, чем в воде, и процесс десольватации вносит основной вклад в величину h_{XY} и определяет ее знак. Возможно, это связано с высокими электронодонорными свойствами ДМФА ($DN_{\text{ДМФА}} = 26.6$; $DN_{\text{H}_2\text{O}} = 18.0$ [10]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kabayama M.A., Patterson D.* // *Can. J. Chem.* 1958. V. 36. P. 563.
2. *Harvey J.M., Symons M.C.K.* // *J. Solut. Chem.* 1978. V. 7. P. 571.
3. *Kawaizumi F., Nishio N., Nomura H., Miyahara Y.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1981. V. 13. P. 89.
4. *Janado M., Yano Y.* // *J. Solut. Chem.* 1985. V. 14. P. 891.
5. *Miyajima K., Machida K., Taga T. et al.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1988. V. 84. P. 2537.
6. *Balk R.W., Somsen G.* // *J. Solut. Chem.* 1988. V. 17. P. 139.
7. *Хираоко М.* Краун-соединения. М.: Мир, 1986.
8. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984.
9. *Ли ен Зо, Зайченко Л.П., Абрамзон А.А., Проскуряков В.А.* // *Журн. общ. химии.* 1984. Т. 54. С. 254.
10. *Бургер К.* Сольватация, ионные реакции и комплексобразование в неводных средах. М.: Мир, 1984.
11. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978.
12. *Парфенюк Е.В.* // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. № 11. С. 2107.
13. *Parfenyuk E.V., Kulikov O.V.* // *Thermochim. Acta.* 1996. V. 285. P. 253.
14. *Desnoyers J.E., Perron G., Avedikian L., Morel J.P.* // *J. Solut. Chem.* 1976. V. 5. P. 631.
15. *Gurney R.W.* *Ionic Processes in Solutions.* Dover, N.-Y., 1962.
16. *Frank H.S., Evans M.W.* // *J. Chem. Phys.* 1945. V. 13. P. 507.
17. *Galeme S.A., Hiland H.* // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 5321.
18. *Shiio H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. V. 80. P. 70.
19. *Bakshi M.S.* // *J. Solut. Chem.* 1996. V. 25. P. 411.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.8,541.67,532.77,537.226,532.74

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ХЛОРОФОРМ–МЕТАНОЛ

© 2001 г. В. А. Дуров, О. Г. Терешин, И. Ю. Шилов

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

Поступила в редакцию 18.10.2000 г.

Проведен анализ избыточных термодинамических функций (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия) и диэлектрической проницаемости растворов хлороформ–метанол во всем интервале составов и в широком интервале температур. Показано, что модель надмолекулярной организации, учитывающая цепочечную ассоциацию за счет водородных связей типа $\text{H-O}\cdots\text{H-O}$ между молекулами спирта и комплексобразование мономеров и ассоциатов спирта с молекулами хлороформа посредством связей $\text{H-O}\cdots\text{H-C}$, описывает комплекс физико-химических свойств растворов хлороформ–метанол. Определены константы равновесия, энтальпии, энтропии ассоциации и сольватации, а также структурные параметры надмолекулярных агрегатов. Рассчитаны интегральные и дифференциальные характеристики надмолекулярной агрегации. Установлено, что специфические взаимодействия вносят основной вклад в термодинамические функции смешения растворов, причем величина и знак избыточных термодинамических функций определяются конкуренцией процессов ассоциации и сольватации. Положительные отклонения дипольного фактора корреляции от единицы обусловлены преимущественно параллельной ориентацией дипольных моментов молекул как в ассоциатах спирта, так и в комплексах спирта с хлороформом.

Квазихимические модели [1–4], позволяющие в рамках единого подхода описывать и анализировать комплекс макроскопических свойств жидких систем, широко применялись в последние годы для исследования проявлений надмолекулярной структуры в физико-химических свойствах широкого спектра неэлектролитов и их растворов [5–12]. Данная работа продолжает исследования в этом направлении и посвящена изучению бинарного раствора хлороформ–метанол, компоненты которого являются важными в практическом и теоретическом отношении растворителями [13, 14].

Растворы хлороформ–метанол интересны прежде всего своими термодинамическими свойствами. Равновесие жидкость–пар в этой системе изучено в интервале температур $\Delta T = 293\text{--}323\text{ K}$ [15–22], а теплота смешения $H^E - 298\text{--}323\text{ K}$ [22–25]. В исследованном интервале температур растворы хлороформ–метанол проявляют положительные отклонения от идеальности и образуют азеотроп. Состав азеотропной смеси при 293 K соответствует содержанию 25.5 мол. % метанола, а при повышении температуры смещается в сторону увеличения концентрации спирта. Избыточная энергия Гиббса G^E положительна при всех концентрациях, а зависимость избыточной энтальпии H^E и энтропии S^E от состава имеет S-образный характер: функции H^E и S^E меняют знак с положительного на отрицательный при увеличении концентрации спирта. При повышении тем-

пературы все три избыточные функции раствора G^E , H^E , S^E возрастают.

Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s растворов хлороформ–метанол, измеренная при 283–323 K [26–28], проявляет отрицательные отклонения от аддитивности. Дипольный фактор корреляции растворов g_s превышает единицу во всей области составов раствора и уменьшается при повышении температуры. Строение молекул хлороформа и метанола предполагает возможность образования водородных связей типа $\text{H-O}\cdots\text{H-O}$ между молекулами спирта и комплексобразование мономеров и ассоциатов спирта с молекулами хлороформа посредством связей $\text{H-O}\cdots\text{H-C}$.

Роль водородных связей спирт–спирт, приводящих к образованию цепочечных и циклических ассоциатов, в формировании структуры и физико-химических свойств чистых спиртов и их растворов достаточно подробно обсуждалась, например, в работах [1–5, 7, 11]. Хотя данные о составе и структуре ассоциатов противоречивы, энтальпия образования межмолекулярной водородной связи типа $\text{H-O}\cdots\text{H-O}$, рассчитанная по данным разных методов, составляет от -15 до -25 кДж/моль [1, 5, 7].

Взаимодействия молекул хлороформа и метанола изучены в значительно меньшей степени. Имеющиеся данные ИК- [29, 30] и ЯМР- [31, 32] спектроскопии не позволяют сделать достаточно обоснованных выводов о взаимодействии моле-

кул хлороформа и метанола и строения образующихся надмолекулярных образований. Квантово-химические расчеты указывают на возможность образования водородной связи типа С–Н...О–Н в комплексе хлороформ–метанол, энергия которой оценена равной 17–18 кДж/моль, что несколько меньше по абсолютной величине энергии связи Н–О...Н–О в димере метанол–метанол (22–26 кДж/моль), но значительно превышает расчетные оценки энергии взаимодействия молекул метанола с тетрахлорметаном (2.6–2.9 кДж/моль) [32]. Рассчитанная квантовохимически энергия взаимодействия метанола с тетрахлорметаном значительно меньше по абсолютной величине энтальпии комплексообразования этих молекул, найденной при анализе термодинамических свойств растворов в рамках квазихимических моделей, для которой предлагались оценки в довольно широком интервале: $\Delta H_s = -5.5 \dots -16$ кДж/моль [5, 25, 33–35]. Тем не менее, сравнение энергий образования ассоциатов метанола и его комплексов с хлороформом позволяет в первом приближении пренебречь специфическими взаимодействиями типа С–С1...О–Н и С–С1...Н–О в растворах хлороформ–метанол.

Описанию термодинамических свойств растворов хлороформ–метанол с помощью различных моделей посвящены [25, 33–38]. В работах [33–35] рассмотрены избыточная энергия Гиббса G^E и энтальпия H^E в рамках стехиометрических моделей раствора, которые предусматривали цепочечную и циклическую ассоциацию спирта, а также комплексообразование молекул и ассоциатов спирта с молекулами хлороформа. Вклад неспецифических взаимодействий в термодинамические функции описывался как аддитивный к специфическим взаимодействиям с помощью эмпирических уравнений Вильсона [33], UNIQUAC [34] и NRTL [35]. Отметим, что такое описание не соответствует критериям термодинамической согласованности [1]. Энтальпии ассоциации спирта и его комплексообразования с молекулами хлороформа найдены в этих работах равными –25 и –24.5 кДж/моль соответственно.

Описание функций G^E и H^E растворов хлороформ–метанол вместе с целым рядом других бинарных и тройных систем, содержащих спирты, кетоны, альдегиды и хлороформ, было проведено в рамках групповой модели DISQUAC [36]. Использование групповой модели UNIFAC для растворов хлороформ–метанол со стандартными параметрами для функциональных групп приводит к значительным отклонениям от опытных данных, поэтому в работе [37] при описании функций G^E и H^E этих растворов модель UNIFAC была дополнена вкладом от процессов димеризации спирта и образования комплекса хлороформ–метанол состава АВ. Модель SAFT применялась к описанию равновесия жидкость–пар этих растворов при

308 К в работе [38], причем термодинамические параметры ассоциации спирта ($\Delta H = -16$ кДж/моль, $\Delta S = -83$ Дж/(мольК)) определялись, по утверждению авторов, из квантовохимических расчетов, что позволяет считать их относящимися к газовой фазе. Хотя водородная связь между молекулами спирта и хлороформа в работе [38] явно не учитывалась, в ней, тем не менее, отмечалось возможное влияние специфических взаимодействий молекул хлороформа и спирта на термодинамические свойства раствора.

Отметим (подробнее см. [1]), что работы [33–36] были нацелены главным образом на корреляцию термодинамических свойств в узком интервале температур, что достигалось использованием значительного количества эмпирических параметров. Выбор моделей ассоциации, зачастую принципиально отличающихся друг от друга, был в значительной степени произвольным, а их адекватность при описании других свойств, чувствительных к иным структурным характеристикам растворов, например, диэлектрических и спектральных свойств, не проверялась.

Моделирование структуры растворов хлороформ–метанол методом молекулярной динамики показало [39], что локальная плотность молекул хлороформа вблизи молекул метанола превышает среднюю плотность. Этот результат согласуется с представлениями о комплексообразовании молекул метанола и хлороформа; более обоснованная интерпретация данных работы [39] требует более подробного анализа молекулярных конфигураций.

Таким образом, в литературе отсутствует ясное представление о роли взаимодействий метанол–метанол и хлороформ–метанол в формировании структуры и макроскопических свойств растворов хлороформ–метанол. Поэтому целью настоящей работы является описание комплекса термодинамических и диэлектрических свойств растворов хлороформ–метанол в рамках единой модели надмолекулярной организации.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Стехиометрическая модель раствора, использованная для описания термодинамических функций смешения и диэлектрической проницаемости растворов хлороформ–метанол, учитывает образование цепочечных ассоциатов спирта, содержащих произвольное число молекул, и их сольватацию полярными молекулами хлороформа, схема $A_1 + B_1 + B_2 + B_3 + \dots + B_n + \dots + B_1A_1 + B_2A_1 + B_3A_1 + \dots + B_mA_1 + \dots$, где символ А обозначает молекулу хлороформа, а В – молекулу спирта [9, 10, 12].

Ассоциация молекул спирта за счет водородных связей Н–О...Н–О описывалась константой

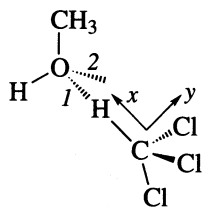


Рис. 1. Фрагмент комплекса хлороформ–метанол, 1, 2 – два способа образования водородной связи типа C–H...O–H.

равновесия K' для процессов димеризации и константой K' для процессов образования остальных цепочечных ассоциатов, начиная с тримеров. Образование комплекса из мономера спирта и молекулы хлороформа за счет водородной связи H–O...H–C описывалось константой сольватации K_s , а сольватация димера или более длинного ассоциата спирта молекулой хлороформа описывалась константой K'_s . Эти константы равновесия связаны между собой соотношением $KK'_s = K_sK'$. В качестве независимых параметров модели использовались константы равновесия K , K' , K_s . Принималось, что состояния водородных связей типа H–O...H–O между молекулами спирта, различающиеся пространственным расположением молекул спирта в ассоциатах и комплексах, одинаковы, что соответствует модели ассоциатов спирта с коррелированными состояниями H-связей [40]. В комплексах хлороформа с ассоциатами спирта учитывались два равновероятных состояния водородных связей H–O...H–C между метанолом и хлороформом.

Ориентация молекул спирта в ассоциатах и комплексах описывается матрицами перехода между системами координат соседних молекул

$\langle T_{bb}^{(1)} \rangle$, $\langle T_{bb}^{(2)} \rangle$, верхние индексы (1) и (2) в которых соответствуют двум разным способам образования водородных связей, а угловые скобки указывают на усреднение по углу φ ориентационного движения молекул в ассоциатах. Элементы матриц $\langle T_{bb}^{(1,2)} \rangle$ определяются геометрическим строением молекул и ассоциатов и зависят от ориентационных параметров $\eta = \langle \cos \varphi \rangle$ и $\beta = \langle \sin \varphi \rangle$, характеризующих ширину и асимметричность потенциала вращения $U(\varphi)$ молекул вокруг H-связей в ассоциатах [40].

Взаимная ориентация молекул хлороформа и спирта в комплексах (рис. 1) описывается матрицами $\langle T_{ba}^{(1)} \rangle$, $\langle T_{ba}^{(2)} \rangle$, в которых верхние индексы (1) и (2) соответствуют двум способам образования водородных связей типа H–O...H–C. При вычислении этих матриц система координат, связанная с молекулой хлороформа, выбиралась следующим образом: направление оси Oх совпадает с направлением связи C–H и вектора дипольного момента молекулы, оси Oу и Oz расположены перпендикулярно связи C–H, образуя вместе с Oх правую систему координат. Ось Oу лежит в плоскости, образованной атомами H, C, Cl, причем положительное направление оси Oу и связь C–Cl находятся по разные стороны от оси Oх. Угол внутреннего вращения φ вокруг водородной связи отсчитывается от транс-конформации связей Cl–C–H...O–C; при этом положительное значение угла соответствует правому вращению молекулы хлороформа относительно молекулы метанола. Таким образом, достигалось детальное описание структуры ассоциатов и комплексов, в особенности необходимое для моделирования диэлектрических свойств растворов. Матрицы $\langle T_{bb}^{(1,2)} \rangle$ [40] и $\langle T_{ba}^{(1,2)} \rangle$ имеют вид:

$$\langle T_{bb}^{(1,2)} \rangle = \begin{pmatrix} 0.346 - 0.259\eta_{1,2} \mp 0.551\beta_{1,2} & -0.334 - 0.268\eta_{1,2} \mp 0.571\beta_{1,2} \pm 0.793\eta_{1,2} - 0.373\beta_{1,2} \\ 0.021 - 0.624\eta_{1,2} \pm 0.306\beta_{1,2} & -0.020 - 0.646\eta_{1,2} \pm 0.316\beta_{1,2} \mp 0.440\eta_{1,2} - 0.898\beta_{1,2} \\ \pm 0.630 \pm 0.163\eta_{1,2} + 0.292\beta_{1,2} & \mp 0.609 \pm 0.169\eta_{1,2} + 0.302\beta_{1,2} - 0.421\eta_{1,2} \pm 0.235\beta_{1,2} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$$\langle T_{ba}^{(1,2)} \rangle = \begin{pmatrix} 0.469 & 0.376\eta_{s,1,2} \pm 0.799\beta_{s,1,2} \mp 0.799\eta_{s,1,2} + 0.376\beta_{s,1,2} \\ 0.036 & 0.896\eta_{s,1,2} \mp 0.443\beta_{s,1,2} \pm 0.443\eta_{s,1,2} + 0.896\beta_{s,1,2} \\ \pm 0.882 \mp 0.236\eta_{s,1,2} - 0.407\beta_{s,1,2} & 0.407\eta_{s,1,2} \mp 0.236\beta_{s,1,2} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Нижние индексы 1, 2 при параметрах η и β соответствуют двум разным состояниям связи, причем $\eta_1 = \eta_2$, $\beta_1 = -\beta_2$, $\eta_{s,1} = \eta_{s,2}$, $\beta_{s,1} = -\beta_{s,2}$. Поскольку молекула хлороформа, в соответствии с принятой в работах [1–4] общей нумерацией молекул является последней в ассоциатах и ком-

плексах (модель B–B...–B–A), а молекула спирта, у которой атом водорода гидроксильной группы O–H не участвует в образовании водородной связи с другой молекулой спирта, считается первой, то матрицы $\langle T_{ba}^{(1,2)} \rangle$ описывают переход от

системы координат молекулы хлороформа к системе координат молекулы спирта. Отметим, что такой же общий принцип нумерации молекул был использован при описании структуры и физико-химических свойств растворов кетон-спирт [9, 10, 12], но в этих случаях сольватирующая молекула растворителя была в комплексе первой (модель А-В-В-...-В) и поэтому взаимная ориентация молекул спирта (В) и растворителя (А) описывалась матрицами $\langle T_{ab}^{(1,2)} \rangle$.

Анализ свойств растворов хлороформ-метанол проводился на основе модели неидеального ассоциированного раствора (НАР) [1, 4, 41-43]. Коэффициенты активности компонентов γ_A, γ_B и избыточные термодинамические функции раствора (энергия Гиббса G^E , энтальпия H^E , энтропия S^E) в модели НАР выражаются соотношениями вида:

$$\begin{aligned} \gamma_{A(B)} &= \gamma_{A(B)}^{\text{ass}} \gamma_{A(B)}^{\text{dip}} \gamma_{A(B)}^{\text{dis}}, \\ H^E &= H^{E, \text{ass}} + H^{E, \text{dip}} + H^{E, \text{dis}}, \end{aligned} \quad (3)$$

где отдельные члены отражают вклады в неидеальность раствора, обусловленные отталкивательными и специфическими притягивательными взаимодействиями (индекс ass), дисперсионными (dis) и дипольными (dip) взаимодействиями соответственно.

Ассоциативные вклады в коэффициенты активности компонентов даются выражениями [1, 42]:

$$\begin{aligned} \gamma_A^{\text{ass}} &= c_a V_{m,A} / x_A^0 \exp(1 - V_{m,A} / n_{AB} V_m), \\ \gamma_B^{\text{ass}} &= c_b / x_B^0 \bar{c}_b \exp(1 / \bar{n}_B - V_{m,B} / n_{AB} V_m). \end{aligned} \quad (4)$$

В уравнениях (4) $c_{a,b}$ – молярные концентрации мономерных молекул компонента А (В); \bar{c}_b – концентрация мономеров В₁ в чистом компоненте В; $V_m, V_{m,A}, V_{m,B}$ – молярные объемы раствора и компонентов А, В соответственно; $x_{A,B}^0$ – мольные доли компонентов А(В); n_{AB} – средняя степень ассоциации в растворе; \bar{n}_B – средняя степень ассоциации в чистой жидкости В. Выражения для дипольного и дисперсионного вкладов в термодинамические функции раствора приведены в работах [1, 41-43].

Средняя степень ассоциации раствора (n_{AB}) и средняя степень ассоциации спирта (n_B), являющиеся интегральными характеристиками ассоци-

ации молекул в растворах, рассчитываются по формулам:

$$\begin{aligned} n_{AB} &= (c_A^0 + c_B^0) / \left(c_a + \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i} + \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i A_1} \right), \\ n_B &= c_B^0 / \left(\sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i} + \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i A_1} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

где $c_{A,B}^0$ – молярные концентрации компонентов А (В), $c_{B_i}, c_{B_i A_1}$ – молярные концентрации ассоциатов и комплексов, и суммирование включает все мономеры, ассоциаты и комплексы. Степень ассоциации раствора n_{AB} выражает среднее число молекул, входящих в ассоциаты и комплексы с учетом мономерных молекул, а величина n_B дает среднее число молекул спирта в его ассоциатах и комплексах с хлороформом.

Дифференциальными характеристиками ассоциации молекул в растворах являются мольные f_n и массовые w_n доли ассоциатов, содержащих n молекул спирта, среди всех мономеров и ассоциатов, содержащих молекулы спирта, определяемые выражениями:

$$\begin{aligned} f_n &= (c_{B_n} + c_{B_n A_1}) / \left(\sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i} + \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i A_1} \right), \\ w_n &= (n c_{B_n} + n c_{B_n A_1}) / c_B^0. \end{aligned} \quad (6)$$

Из уравнений (6) следует, что мольная доля f_n определяет долю ассоциатов и комплексов, содержащих n молекул спирта, а массовая доля w_n – долю молекул спирта, входящих в ассоциаты и комплексы, содержащие n молекул спирта. К дифференциальным характеристикам агрегации относится также степень сольватации

$$\begin{aligned} \chi_s &= \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i A_1} / \left(\sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i} + \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i A_1} \right) = \\ &= \frac{4K_s c_a}{1 + (2K - K')c_b + 4K_s c_a}, \end{aligned} \quad (7)$$

определяющая долю сольватированных ассоциатов спирта. Формулы для расчета концентраций мономеров и ассоциатов для данной стехиометрической модели раствора имеют вид:

$$\begin{aligned} c_B^0 &= c_b [1 + 2[2K_s c_a + K c_b (2 - K' c_b)] / (1 - K' c_b)^2], \\ c_A^0 &= c_a (1 + 4K_s c_b / (1 - K' c_b)), \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i} + \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i A_1} &= \\ &= c_b + 2c_b (K c_b + 2K_s c_a) / (1 - K' c_b). \end{aligned} \quad (9)$$

Концентрационные константы процессов ассоциации K , K' и комплексообразования K_s , K'_s (M^{-1}) в системе хлороформ–метанол в зависимости от температуры и состава раствора

T, K	Состав раствора (x_B^0)				
	0.214	0.391	0.632	0.810	1.000
K					
293	12	10	9.5	8.9	8.6
303	9.4	8.3	7.3	6.9	6.7
308	8.4	7.1	6.4	6.1	5.9
313	7.4	6.5	5.8	5.4	5.2
323	5.9	5.2	4.6	4.3	4.2
K'					
293	51	44	39	36	35
303	37	33	29	27	26
308	33	28	25	24	23
313	29	25	22	21	20
323	22	20	17	16	16
K_s					
293	0.37	0.30	0.25	0.23	0.22
303	0.29	0.24	0.20	0.19	0.18
308	0.22	0.17	0.15	0.14	0.14
313	0.20	0.17	0.14	0.13	0.13
323	0.18	0.16	0.13	0.12	0.12
K'_s ($K'_s = K_s K' / K$)					
293	1.6	1.3	1.0	0.93	0.90
303	1.1	0.95	0.79	0.74	0.70
308	0.86	0.67	0.59	0.56	0.55
313	0.78	0.65	0.53	0.51	0.50
323	0.67	0.62	0.48	0.46	0.46

Связь структуры раствора с диэлектрической проницаемостью ϵ_s выражается через дипольные факторы корреляции раствора g_s и компонентов g_A, g_B [1, 4, 44]:

$$g_s = \frac{9kT}{4\pi N_A \epsilon_s} \times \sum_{i=1}^k x_i^0 V_{m,i} \left[\frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty,i})}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})} \right] / \sum_{i=1}^k x_i^0 \mu_i^2 \left[\frac{(\epsilon_{\infty,i} + 2)}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})} \right]^2 = \sum_{i=1}^k g_i x_i^0 \mu_i^2 \left[\frac{(\epsilon_{\infty,i} + 2)}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})} \right]^2 / \sum_{i=1}^k x_i^0 \mu_i^2 \left[\frac{(\epsilon_{\infty,i} + 2)}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})} \right]^2. \quad (10)$$

В уравнении (10) $\epsilon_{\infty,i}$ ($i = A, B$) – деформационная диэлектрическая проницаемость чистого i -го компонента, g_i – фактор корреляции i -го компонента, N_A – число Авогадро, k – константа Больцмана. Согласно уравнению (10) фактор корреляции раствора g_s может быть рассчитан как из экс-

периментальных данных, так и на основе модели надмолекулярной организации.

Для рассматриваемой модели раствора факторы корреляции компонентов g_A, g_B даются соотношениями, вытекающими из более общих выражений [1, 41, 44]:

$$g_A = 1 + \frac{4K_s c_a c_b}{c_A^0 \mu_a^2 (1 - K' c_b)} \tilde{\mu}_b (\mathbf{E}_3 - K' c_b \langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)} \rangle)^{-1} \langle \mathbf{T}_{ba}^{(1)} \rangle \mu_a, \quad (11)$$

$$g_B = 1 + \frac{4K_s c_a c_b}{c_B^0 \mu_b^2 (1 - K' c_b)} \tilde{\mu}_b (\mathbf{E}_3 - K' c_b \langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)} \rangle)^{-1} \langle \mathbf{T}_{ba}^{(1)} \rangle \mu_a + \left(1 + 2K_s c_a \frac{K'}{K} \right) \frac{4K c_b^2}{c_B^0 \mu_b^2 (1 - K' c_b)^2} \tilde{\mu}_b \langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)} \rangle \times (\mathbf{E}_3 - K' c_b \langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)} \rangle)^{-1} \mu_b,$$

где μ_a, μ_b – векторы-столбцы дипольных моментов молекул, \mathbf{E}_3 – единичная матрица 3-го порядка, а знак \sim означает операцию транспонирования. Для рассматриваемой модели в блочных матрицах, входящих в общее выражение для факторов корреляции g_A, g_B [1, 41, 44] отличны от нуля матрицы-блоки с индексами ba и bb . Константы равновесия K, K', K_s , входящие в выражения (7)–(9), (11), (12), выражаются через отношение мольно-объемных концентраций.

СХЕМА АНАЛИЗА СВОЙСТВ РАСТВОРОВ

Первый этап моделирования свойств растворов хлороформ–метанол заключался в описании диэлектрических свойств чистого спирта. При этом были воспроизведены результаты работы [45], в которой на основе анализа диэлектрических свойств чистых спиртов в интервале температур $\Delta T = 253\text{--}493$ К была обоснована используемая в настоящей работе модель ассоциации спиртов с коррелированными одинаковыми состояниями водородных связей.

В этой работе были найдены константы равновесия ассоциации метанола K и K' , выраженные через молярные концентрации ассоциатов и мономеров. Рассчитанные из величин K и K' , приведенных в работе [45], энергии Гиббса, энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль К)) ассоциации метанола составляют: $\Delta G_{298} = -5.0 \pm 0.2$, $\Delta G'_{298} = -8.4 \pm 0.3$, $\Delta H = -19 \pm 1$, $\Delta H' = -22 \pm 1$, $\Delta S = -47 \pm 3$, $\Delta S' = -46 \pm 3$.

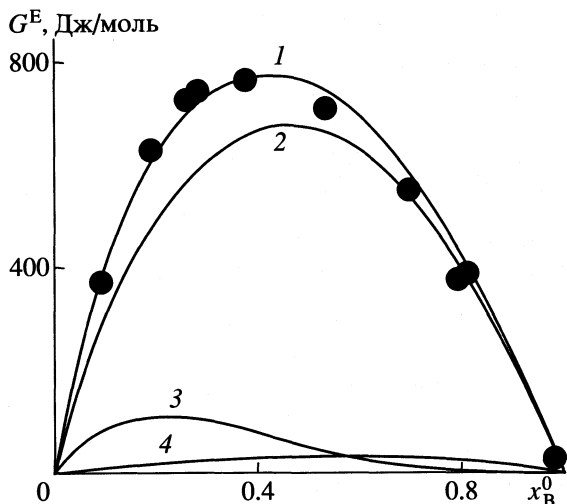


Рис. 2. Избыточная энергия Гиббса G^E растворов хлороформ-метанол при 298 К. Точки – опытные значения [17], 1 – расчет, 2 – ассоциативный вклад, 3 – вклад дипольных взаимодействий, 4 – вклад дисперсионных взаимодействий; x_B^0 – мольная доля метанола.

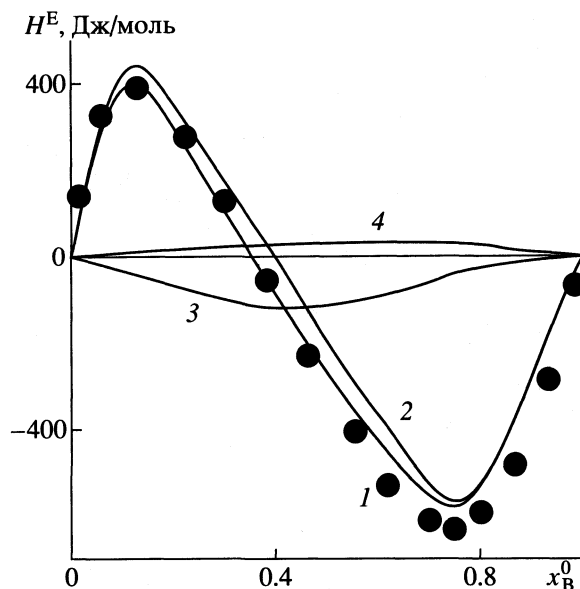


Рис. 3. Избыточная энтальпия H^E растворов хлороформ-метанол. Точки – опытные значения [25]. Обозначения см. рис. 2.

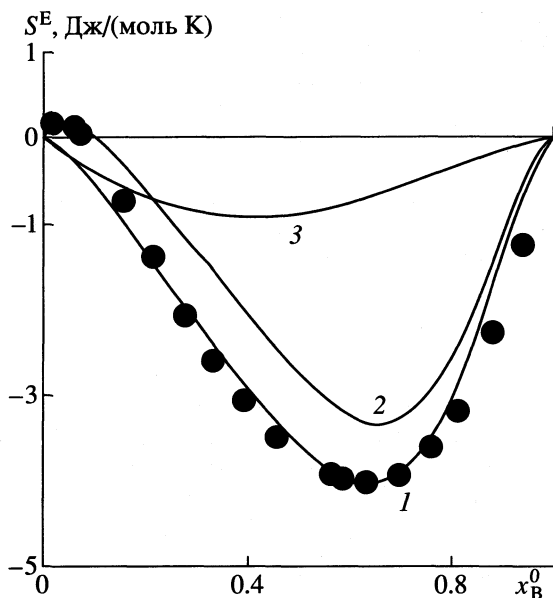


Рис. 4. Избыточная энтропия S^E растворов хлороформ-метанол. Точки – опытные значения [17, 25]. Обозначения см. рис. 2.

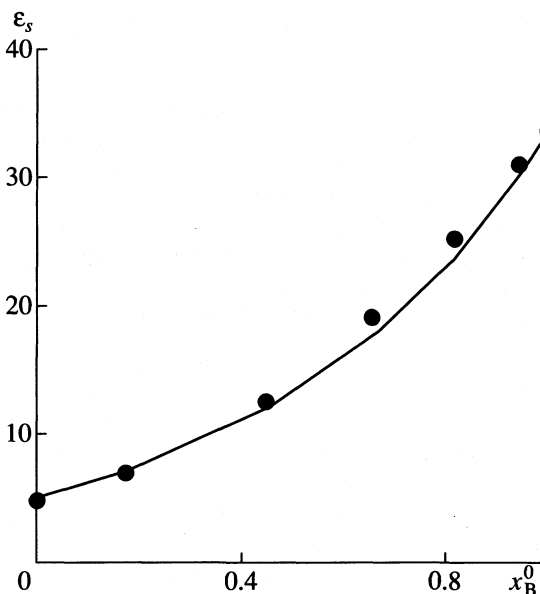


Рис. 5. Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s растворов хлороформ-метанол при 293 К. Точки – опытные значения [28], линия – расчет.

Термодинамические функции ассоциации метанола были также рассчитаны на основе констант равновесия, определенных соотношениями [1]

$$K_v = \frac{c_{B_2}}{c_b c_b V_{m,B}}, \quad K'_v = \frac{c_{B_{n+1}}}{c_{B_n} c_b V_{m,B}}, \quad n \geq 2; \quad (13)$$

они составили $\Delta G_{298} = -13 \pm 0.5$ кДж/моль, $\Delta G'_{298} = -16 \pm 0.6$ кДж/моль, $\Delta H = -20 \pm 1$ кДж/моль,

$\Delta H' = -23 \pm 1$ кДж/моль, $\Delta S = -23 \pm 3$ Дж/(моль К), $\Delta S' = -22 \pm 3$ Дж/(моль К). Эти значения термодинамических функций соответствуют выбору в качестве стандартных состояний чистых гипотетических веществ, состоящих из мономеров или ассоциатов [1]. Структурные ориентационные параметры, входящие в матрицы $\langle T_{bb}^{(1,2)} \rangle$, равны $\eta_{bb} = \langle \cos \varphi \rangle = 0.27$ и $\beta_{bb} = \langle \sin \varphi \rangle = 0.0$ [45].

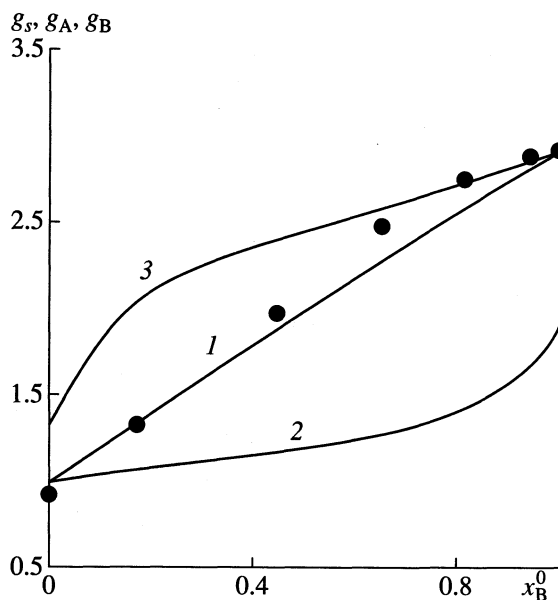


Рис. 6. Дипольные факторы корреляции раствора g_s и компонентов g_A , g_B в системе хлороформ–метанол при 293 К; 1 – дипольный фактор корреляции раствора g_s ; точки – экспериментальные данные [28], 2 и 3 – дипольные факторы корреляции хлороформа g_A и метанола g_B соответственно.

Дипольные моменты молекул хлороформа и метанола принимались равными: $\mu_a = 1.20$ D [46], $\mu_b = 1.67$ D [47]. Молярные деформационные поляризации компонентов раствора P_{∞} , необходимые для расчета деформационных проницаемостей чистых жидкостей ϵ_{∞} , находились по аддитивной связевой схеме [48] и составили $P_{\infty, A} = 22.82$ см³/моль (хлороформ), $P_{\infty, B} = 9.86$ см³/моль (метанол).

Расчет избыточной энергии Гиббса G^E с учетом только ассоциации спирта привел к значениям, завышенным на 30% по сравнению с опытными данными. Значения дипольного фактора корреляции g_s , рассчитанные без учета сольватации, также существенно превышают экспериментальные величины. Это говорит о необходимости учета комплексообразования между молекулами и ассоциатами спирта и молекулами хлороформа. Константа сольватации K_s была найдена в результате минимизации отклонений расчетных и экспериментальных значений избыточной энергии Гиббса G^E (рис. 2). Избыточная энтальпия H^E (рис. 3) и энтропия S^E (рис. 4) были рассчитаны численным дифференцированием на основе термодинамических соотношений [49]. Диэлектрическая проницаемость ϵ_s и дипольный фактор корреляции g_s были рассчитаны далее без дополнительной оптимизации параметров (рис. 5, 6). Значения “концентрационных” констант равновесия ассоциации K , K' и сольватации K_s , K'_s как функций состава и температуры даны в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных следует, что основной вклад (до 90%) в коэффициенты активности компонентов γ_A , γ_B , избыточные функции G^E , H^E , S^E растворов хлороформ–метанол вносят специфические взаимодействия (рис. 2–4). Незначительный вклад дипольных взаимодействий связан, прежде всего, с близкими значениями дипольных моментов молекул компонентов раствора.

Зависимость констант сольватации K_s , K'_s (таблица) от температуры отвечает энтальпией комплексообразования $\Delta H_s = -21 \pm 3$ кДж/моль и $\Delta H'_s = -24 \pm 3$ кДж/моль соответственно. В расчетах термодинамических функций сольватации использовались значения констант сольватации при 293, 303, 313 К, полученные на основе термодинамических данных одной группы авторов [18–20]. Таким образом, энтальпия образования водородных связей Н–О…Н–С между молекулами хлороформа и метанола совпадает в пределах погрешности со значением этой величины для связей О–Н…О–Н между молекулами спирта и в целом согласуется с величинами, известными из литературы [32, 33–35]. Энтропии и энергии Гиббса комплексообразования, рассчитанные по данным таблицы составляют $\Delta S_s = -85 \pm 9$, $\Delta S'_s = -84 \pm 9$ Дж/(моль К), $\Delta G_{s, 298} = 4.1 \pm 0.1$, $\Delta G'_{s, 298} = 0.7 \pm 0.3$ кДж/моль.

Термодинамические функции сольватации были также рассчитаны на основе констант равновесия, определяемых соотношениями

$$K_{s, v} = \frac{c_{BA}}{c_b c_a V_{m, A}}, \quad K'_{s, v} = \frac{c_{B_n A}}{c_{B_n} c_a V_{m, A}}, \quad n \geq 2, \quad (14)$$

и отвечающих стандартным состояниям, в качестве которых выбраны чистые гипотетические вещества, состоящие из мономеров, ассоциатов или комплексов. Значения этих функций составили $\Delta G_{s, 298} = -2.2 \pm 0.4$ кДж/моль, $\Delta G'_{s, 298} = -5.6 \pm 0.9$ кДж/моль, $\Delta H_s = -22 \pm 3$ кДж/моль, $\Delta H'_s = -25 \pm 3$ кДж/моль, $\Delta S_s = -67 \pm 11$ Дж/(моль К), $\Delta S'_s = -66 \pm 11$ Дж/(моль К).

Расчеты показывают удовлетворительное согласие термодинамических функций γ_A , γ_B , G^E , H^E , S^E с экспериментом. Среднее отклонение расчетных термодинамических функций от экспериментальных не превышает 13%. S-образная зависимость энтальпии смешения H^E и избыточной энтропии S^E от состава раствора является результатом конкуренции между разрывом водородных связей метанол–метанол и образованием связей хлороформ–метанол. При низких концентрациях спирта превалирует разрушение ассоциатов спирта над образованием комплексов, что приводит к

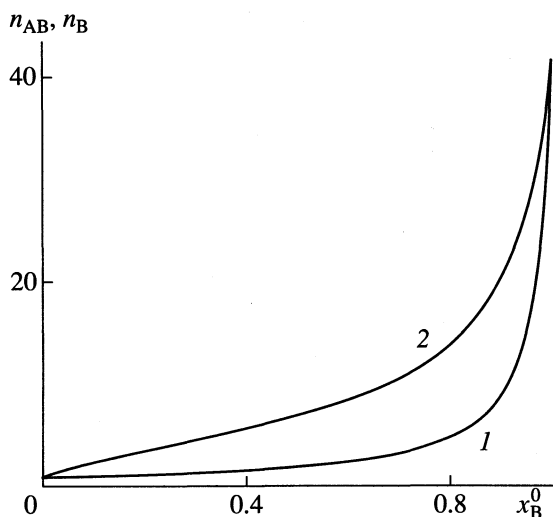


Рис. 7. Средняя степень ассоциации раствора n_{AB} (1) и средняя степень ассоциации метанола n_B (2) в системе хлороформ–метанол при 293 К.

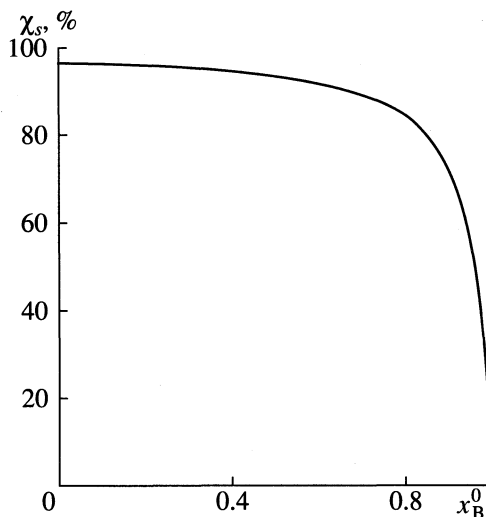


Рис. 8. Зависимость степени сольватации молекул и ассоциатов метанола молекулами хлороформа χ_s от состава раствора при 293 К.

эндотермическому смещению $H^E > 0$ и более высокой по сравнению с идеальным раствором степени неупорядоченности $S^E > 0$. При высоких концентрациях спирта преобладает противоположная тенденция (рис. 3, 4).

Диэлектрическая проницаемость ϵ_s и дипольный фактор корреляции раствора g_s также достаточно хорошо описываются предложенной моделью раствора (рис. 5, 6), средние отклонения опытных и расчетных величин составляют 5%. Положительные отклонения дипольного фактора корреляции g_s от единицы обусловлены преимущественно параллельной ориентацией дипольных моментов молекул как в ассоциатах метанола, так и в комплексах хлороформ–метанол. Следовательно, процессы сольватации частично нивелируют уменьшение дипольного фактора корреляции раствора при уменьшении концентрации спирта. Образование малополярных циклических ассоциатов спирта, приводящее в растворах тетрахлорметан–метанол [5, 50] к отрицательным отклонениям дипольного фактора корреляции от единицы в области малых концентраций спирта, по-видимому, не характерно для растворов хлороформ–метанол вследствие более высокой диэлектрической проницаемости хлороформа.

Степень ассоциации чистого метанола при 293 К равна ~40 (рис. 7), что свидетельствует о существовании в растворах, богатых спиртом, весьма протяженных надмолекулярных структур [1–4, 51]. Доля сольватированных мономеров и ассоциатов спирта, характеризуемая степенью сольватации χ_s (7), превышает 90% при 293 К в растворах с содержанием спирта $x_B^0 \leq 0.7$ (рис. 8). Влияние

концентрации спирта на распределение ассоциатов по размерам показано на рис. 9, 10. Повышенные концентрации метанола приводит к более плавным зависимостям мольных и массовых долей ассоциатов от количества молекул спирта, причем мольные доли убывают монотонно, а массовые доли проходят через максимум.

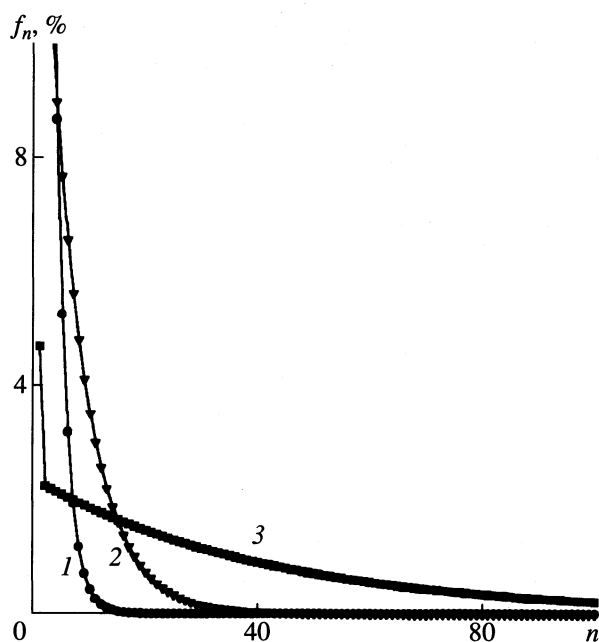


Рис. 9. Функции распределения ассоциатов по размерам f_n при 293 К, $x_B^0 = 0.1$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3). Значения f_1 , равные 40 и 15% при $x_B^0 = 0.1$ и 0.5 соответственно, на графике не показаны.

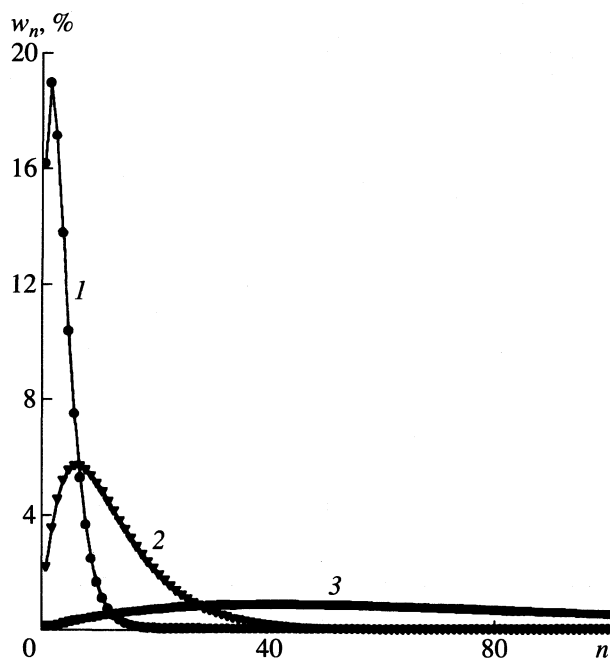


Рис. 10. Функции распределения ассоциатов по размерам w_n при 293 К, $x_B^0 = 0.1$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3).

Проведенный анализ комплекса физико-химических свойств растворов хлороформ–метанол показал, что использованная модель растворов хлороформ–метанол позволяет количественно описать их термодинамические и диэлектрические свойства и выявить роль надмолекулярной организации в формировании этих макроскопических свойств.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-15-97346) и Министерства образования Российской Федерации (код проекта № 203.01.03.008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуров В.А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36.
2. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 211.
3. Дуров В.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 2. С. 290.
4. Durov V.A. // J. Mol. Liquids. 1998. V. 78. № 1. P. 51.
5. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 10. С. 1745.
6. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Там же. 1996. Т. 70. № 5. С. 818.
7. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Там же. 1996. Т. 70. № 7. С. 1224.
8. Durov V.A., Shilov I.Yu. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1996. V. 92. № 19. P. 3559.
9. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 12. С. 2180.
10. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Там же. 1997. Т. 71. № 3. С. 450.
11. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Там же. 1997. Т. 72. № 7. С. 1245.
12. Дуров В.А., Терешин О.Г., Шилов И.Ю. // Там же. 2000. Т. 74. № 7. С. 1191.
13. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.
14. Райхардт Х. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
15. Куреев В.А., Ситников И.П. // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. № 4. С. 492.
16. Severns W.H., Sesonske A., Perry R.H., Pigford R.L. // AIChE J. 1955. V. 1. № 3. P. 401.
17. Tamir A., Apelblat A., Wagner M. // Fluid Phase Equil. 1981. V. 6. № 1–2. P. 113.
18. Goral M., Kolasinska G., Oracz P., Warycha S. // Ibid. 1985. V. 23. № 1. P. 89.
19. Goral M., Oracz P., Warycha S. // Ibid. 1988. V. 44. № 1. P. 77.
20. Goral M., Oracz P., Warycha S. // Ibid. 1990. V. 55. № 3. P. 337.
21. Martin M.C., Cocero M.J., Mato F. // J. Sol. Chem. 1991. V. 20. № 1. P. 87.
22. Moelwyn-Hughes E.A., Missen R.W. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 5. P. 518.
23. Абрамов Е.В., Мирзоян А.С., Девина О.А. // Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим. 1973. № 3. С. 29.
24. Morris J.W., Mulvey J.P., Abbott M.M., Van Ness H.C. // J. Chem. Eng. Data. 1975. V. 20. № 4. P. 403.
25. Nagata I., Tamura K. // Fluid Phase Equil. 1983. V. 15. № 1. P. 67.
26. Decroocq D. // Bull. Soc. Chim. France. 1964. № 1. P. 127.
27. Рапштынская Е.А. // Комплексообразование, межмолекулярные взаимодействия и соосаждение в некоторых системах. Сб. науч. работ. Днепропетровск, 1970. С. 47.
28. Казанцева С.И., Левин В.В. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 7. С. 1842.
29. Cole A.R.H., Little L.H., Michell A.J. // Spectrochim Acta. 1965. V. 21. № 7. P. 1169.
30. Oref I. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1. 1986. V. 82. № 5. P. 1289.
31. Symons M.C.R., Thomas V.K. // Ibid. 1981. V. 77. № 8. P. 1883.
32. Wendt M.A., Meiler J., Weinhold F., Farrar T.C. // Mol. Phys. 1998. V. 93. № 1. P. 145.
33. Nagata I. // Z. Phys. Chem. N.F. 1977. B. 107. Teil I. S. 39.
34. Nagata I., Kawamura Y. // Thermochim. Acta. 1979. V. 34. № 1. P. 43.
35. Nagata I., Tamura K. // Ibid. 1982. V. 57. № 3. P. 331.
36. Gonzales J.A., Garcia de la Fuente I., Cobos J.C. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1997. V. 93. № 21. P. 3773.

37. Розен А.М., Юркин В.Г., Коновалов Ю.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. Р. 647.
38. Wohlbach J.P., Sandler S.I. // Int. J. Thermophys. 1997. V. 18. № 4. Р. 1001.
39. Gratias R., Kessler H. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 11. Р. 2027.
40. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 2. С. 384.
41. Дуров В.А. Квазихимические модели в физикохимии жидких неэлектролитов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1989. 396 с.
42. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1766.
43. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Там же. 1994. Т. 68. № 1. С. 184.
44. Дуров В.А. // Там же. 1982. Т. 56. № 8. С. 1950.
45. Дуров В.А., Усачева Т.М. // Там же. 1982. Т. 56. № 3. С. 648.
46. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971. 414 с.
47. Sastry K.V.L.N., Lees R.M., Van der Linde J. // J. Mol. Spectr. 1981. V. 88. № 1. Р. 228.
48. Левин В.В. // Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 176.
49. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987. 246 с.
50. Durov V.A., Shilov I.Yu. // J. Mol. Liquids. In press.
51. Shilov I.Yu., Rode B.M., Durov V.A. // Chem. Phys. 1999. V. 241. № 1. Р. 75.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192:541.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОВАЛЕНТНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕПАРАБЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

© 2001 г. И. В. Абаренков, И. И. Тупицын

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 31.07.2000 г.

Рассмотрен вопрос об использовании сепарабельных потенциалов для построения направленных гибридных орбиталей “псевдоатома”, замыкающего оборванную химическую связь, в кластерных расчетах кристаллов и больших молекул. Для однократной химической связи построен псевдопотенциал одноэлектронного “псевдоатома” в виде суммы дальнедействующей части (потенциал атома водорода), полулокального псевдопотенциала, воспроизводящего спектр возбужденных состояний удаленного атома, и сепарабельного потенциала, действие которого приводит к замене волновой функции основного состояния “псевдоатома” на гибридную орбиталь. Для построения орбитали связи предложен метод локализации, основанный на использовании функционала, максимизирующего индекс Вайберга данной химической связи. Проведены численные расчеты методом Хартри–Фока и построен псевдопотенциал, моделирующий связь Si–H в молекуле SiH₄. С целью изучения трансферабельных свойств полученного псевдопотенциала проведены расчеты характеристик связей Si–F, Si–Cl, Si–Br и Si–I в молекулах SiH₃F, SiH₃Cl, SiH₃Br и SiH₃I соответственно. Проведено сравнение полученных данных с результатами полноэлектронных расчетов этих молекул методом Хартри–Фока.

Широкое распространение в теории электронной структуры атомов, молекул и твердых тел, а также в теории псевдопотенциала получили так называемые сепарабельные потенциалы, которые можно представить себе как конечную сумму одномерных проекторов. Многие известные псевдопотенциалы либо непосредственно являются сепарабельными потенциалами, либо содержат их как составную часть. К классу сепарабельных потенциалов можно отнести такие известные псевдопотенциалы как потенциал Филлипса–Клейнмана [1], Фудзинаги [2], Клейнмана–Байландера [3], обобщенные сепарабельные потенциалы [4] и т.д. Сепарабельные потенциалы могут быть использованы для решения большого круга задач. В частности, сепарабельный потенциал можно использовать как аппроксимирующий потенциал, рассматривая его как аппроксимацию к исходному потенциалу. Это делается с той целью, чтобы сократить число необходимых вычислений и последующего хранения матричных элементов потенциала. Достоинство сепарабельных потенциалов в том, что число матричных элементов растет с ростом базиса линейно, а не квадратично как для потенциала общего вида. Именно по этой причине широкое распространение в теории функционала плотности получил аппроксимирующий сепарабельный потенциал Клейнмана–Байландера. Краткое описание свойств сепарабельного потенциала представлено ниже.

В настоящей работе нами предложен новый сепарабельный потенциал, который можно рас-

сматривать как обобщение одномерного потенциала Клейнмана–Байландера. Его также можно рассматривать как аппроксимирующий потенциал. Однако сепарабельный потенциал может быть использован не только в целях аппроксимации более сложных потенциалов, в частности, мы использовали его для решения проблемы насыщения оборванных связей.

Нами был исследован вопрос о разрыве химической связи, который возникает при кластерных расчетах идеальных кристаллов и кристаллов с дефектами. Хорошо известно, что при любом выборе кластера для кристаллов с большой ковалентной составляющей химической связи возникает проблема корректного учета граничных атомов, поскольку они оказываются атомами с оборванными (ненасыщенными) связями. Традиционный способ насыщения оборванных однократных связей состоит в замыкании их одноэлектронными атомами водорода. Несмотря на свои достоинства, он обладает, по крайней мере, двумя существенными недостатками. Чтобы избежать нефизических смещений граничных атомов при оптимизации геометрии атомы водорода необходимо помещать не в позиции удаленных атомов, находящихся снаружи от границы кластера, а на расстоянии, определяемом длиной химической связи атома водорода с граничным атомом. Кроме того, химическая связь с атомом водорода образуется за счет вовлечения *s*-электрона, который как известно находится в сферически симметричном состоянии. При этом реальная связь

могла быть образована направленными гибридными состояниями, которые обеспечивают большую жесткость относительно изменения углов между связями.

Основная идея настоящей работы состоит в том, чтобы в качестве одноэлектронного атома, замыкающего оборванную химическую связь использовать “псевдоатом” с сепарабельным псевдопотенциалом. В гамильтониан системы помимо потенциала взаимодействия с точечным ядром добавляется локализованный на “псевдоатоме” потенциал, состоящий из двух частей. Первая часть представляет из себя полулокальный псевдопотенциал, необходимый для воспроизведения спектра виртуальных (вакантных) состояний того реального атома, который замыкал обрываемую связь в бесконечном кристалле (до выделения кластера). Вторая часть потенциала представляет собой нелокальный сепарабельный потенциал, включение которого позволяет решить следующую задачу. Необходимо заменить занятую атомную $1s$ -орбиталь одноэлектронного “псевдоатом” на такую “направленную” гибридную орбиталь, которую образовывал реальный удаленный атом при его вступлении в химическую связь. Сепарабельный потенциал может быть построен так, что его добавление не будет изменять спектр виртуальных состояний “псевдоатом”. В настоящей работе дано математическое обоснование возможности построения такого потенциала. Установлена тесная связь между процедурой ортогонализации Жирардо [5] и техникой генерации сепарабельных потенциалов, обладающих перечисленными выше свойствами. Предложенная процедура без труда обобщается на случай многократных связей.

В качестве иллюстрации использования сепарабельного потенциала при моделировании химической связи и для изучения трансферабельных свойств предложенного псевдопотенциала нами был рассмотрен ряд молекул: SiH_4 , SiH_3F , SiH_3Cl , SiH_3Br и SiH_3I . При удалении радикала SiH_3 во всех этих молекулах возникает оборванная ковалентная связь с атомом водорода или с атомом галогена, которая может быть насыщена одноэлектронным “псевдоатомом”.

Представляется интересным также выяснить, как сепарабельный потенциал, построенный для связи Si–H в молекуле SiH_4 , будет моделировать однократную связь кремния с другими атомами, например, с атомами галогенов F, Cl, Br и I в молекулах SiH_3F , SiH_3Cl , SiH_3Br и SiH_3I соответственно. С этой целью нами были проведены расчеты дипольных моментов связей атома галогена с “псевдоатомом”. В предположении о том, что дипольный момент всей молекулы может быть приближенно представлен в виде суммы дипольных моментов отдельных связей, можно провести

сравнение дипольных моментов этих молекул с результатами полноэлектронных расчетов методом Хартри–Фока и с экспериментальными данными. Сравнительный анализ этих данных, представленный ниже, позволяет оценить трансферабельные свойства построенного сепарабельного потенциала.

ТЕОРИЯ

Свойства сепарабельных потенциалов. Рассмотрим одночастичный потенциал, зависящий только от пространственной переменной \mathbf{r} . В квантовой механике такому потенциалу сопоставляется эрмитовый оператор, действие которого на волновую функцию $\psi(\mathbf{r})$ можно представить в интегральной форме, т.е.

$$\hat{V}\psi(\mathbf{r}) = \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}', \quad (1)$$

где $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – ядро оператора. Если разложить ядро оператора $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ по полной системе ортонормированных функций $\phi_i(\mathbf{r})$ ($i = 1, 2, 3, \dots, \infty$) по каждому из аргументов, то одночастичный потенциал можно представить в виде

$$\hat{V} = \sum_{i,k=1}^N |\phi_i\rangle V_{ik} \langle \phi_k|, \quad V_{ik} = \langle \phi_i | \hat{V} | \phi_k \rangle, \quad (2)$$

где V_{ik} представляет из себя эрмитову матрицу. В том случае, когда она имеет конечный ранг, т.е. в некотором базисе все матричные элементы V_{ik} обращаются в ноль, начиная с некоторого N ($V_{ik} \neq 0$ при $i, k \leq N$), соответствующий потенциал называют сепарабельным, т.е. для сепарабельного (конечномерного) потенциала \hat{V}_N имеет место

$$\hat{V}_N = \sum_{i,k=1}^N |\phi_i\rangle V_{ik} \langle \phi_k| = \sum_{i=1}^N |\chi_i\rangle \mu_i \langle \chi_i|, \quad (3)$$

где $\chi_i(\mathbf{r})$ – собственные функции оператора \hat{V}_N . Обратим внимание на то, что оператор \hat{V}_N аннулирует (обращает в ноль) любую функцию, ортогональную к конечному набору функций χ_i ($i = 1, 2, \dots, N$). Поэтому в некотором смысле сепарабельный потенциал похож на потенциал конечного радиуса действия R_0 , который аннулирует любую функцию $\psi(\mathbf{r})$, если она отлична от нуля лишь при $|\mathbf{r}| > R_0$.

Отметим, что обычный локальный потенциал $V(\mathbf{r})$, которому соответствует ядро вида

$$v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V(\mathbf{r}) \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = V(\mathbf{r}) \cdot \sum_{i,k=1}^{\infty} |\phi_i\rangle \langle \phi_k|,$$

не является сепарабельным, поскольку не является конечномерным.

Сепарабельные потенциалы получили широкое распространение в теории псевдопотенциала и в расчетах электронной структуры молекул и кристаллов. К ним в частности относятся псевдопотенциал Филлипса–Клейнмана ([1]), нелокальная часть псевдопотенциала Фудзинаги ([2]), потенциал Клейнмана–Байландера ([3]) и т.д. Сепарабельный потенциал обладает тем достоинством, что для расчета всех его матричных элементов

$$\begin{aligned} \langle \phi_m | \hat{V}_N | \phi_m \rangle &= \sum_{i,k=1}^N \langle \phi_m | \phi_i \rangle V_{ik} \langle \phi_m | \phi_k \rangle = \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \phi_m | \chi_i \rangle \mu_i \langle \phi_m | \chi_i \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

в базисе $\phi_m(\mathbf{r})$ ($m = 1, 2, \dots, M$) требуется вычислить только $N \times M$ матричных элементов $\langle \phi_m | \phi_i \rangle$ или матричных элементов $\langle \phi_m | \chi_i \rangle$, число которых растет линейно с ростом числа M базисных функций, а не квадратично как для потенциалов общего вида.

Построение аппроксимирующего сепарабельного потенциала в общем случае. Как уже отмечалось, сепарабельные потенциалы могут быть использованы для аппроксимации более сложных эффективных потенциалов остова или псевдопотенциалов. Так например, в работах [3, 6] был предложен сепарабельный потенциал

$$\hat{V}^{KB} = |V\hat{\psi}\rangle |V\hat{\psi}\rangle \langle \hat{V}\psi | / \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (5)$$

который принято называть потенциалом Клейнмана–Байландера. Этот потенциал обладает тем свойством, что результат его действия на функцию ψ совпадает с действием точного потенциала \hat{V} , т.е.

$$\hat{V}^{KB} \psi = \hat{V} \psi. \quad (6)$$

Рассмотрим гамильтониан

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (7)$$

и наборы собственных функций ψ_i и ψ_i^0 этих операторов

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i, \quad \hat{H}_0\psi_i^0 = E_i^0\psi_i^0. \quad (8)$$

Если приближенно заменить потенциал \hat{V} на сепарабельный потенциал \hat{V}^{KB} и выбрать в качестве функции ψ в (5) функцию основного состояния ψ_1 гамильтониана \hat{H} , то приближенный гамильтониан

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 + \hat{V}^{KB} \quad (9)$$

будет иметь ту же самую энергию E_1 и собственную функцию ψ_1 , что и гамильтониан \hat{H} . Однако

остальной спектр оператора \hat{H}' при этом не контролируется, что может в частности приводить к возникновению так называемых призрачных (“ghost”) состояний [7, 8]. Эти состояния могут иметь энергию ниже энергии E_1 основного состояния и должны иметь, по крайней мере, один узел, поскольку они ортогональны к безузловой функции основного состояния.

В настоящей работе предлагается иной способ построения аппроксимирующего сепарабельного потенциала, обладающего тем достоинством, что, во-первых, воспроизводятся n нижних состояний точного гамильтониана \hat{H} , и, во-вторых, остальной спектр оператора \hat{H}_0 остается неизменным. Иными словами, использование предлагаемого сепарабельного потенциала позволяет решить следующую задачу. Пусть задан гамильтониан H_0 , его собственные функции ψ_i^0 и собственные значения E_i^0 . Нами будет построен сепарабельный потенциал \hat{V}_{sep} такой, что при добавлении его к оператору \hat{H}_0 изменятся n наименьших его собственных значений и собственных функций на любые другие наперед заданные собственные значения E_p и собственные функции ψ_p ($p = 1, 2, \dots, n$) некоторого оператора \hat{H} соответственно.

При этом остальной спектр энергий E_i^0 ($i = n + 1, n + 2, \dots, \infty$) оператора \hat{H}_0 не изменится. В частном случае при $n = 1$ замена точного потенциала $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$ на построенный нами сепарабельный потенциал \hat{V}_{sep} не изменяет основного состояния системы (так же как и при использовании потенциала Клейнмана–Байландера), а спектр возбужденных состояний совпадает со спектром оператора H_0 . При этом никаких призрачных состояний не появляется, если $E_1 < E_2^0$.

Для решения поставленной задачи рассмотрим полный набор ортонормированных функций ψ_i^0 и набор ортонормированных функций ψ'_i , таких что $\psi'_p = \pm \psi_p$ ($p = 1, 2, \dots, n$). Два этих ортонормированных набора функций могут быть связаны друг с другом некоторым унитарным преобразованием. Будем считать все функции вещественными. Существует бесконечное множество вещественных унитарных (ортогональных) операторов U , для которых

$$\hat{U}\psi_p^0 = \alpha_p \psi_p, \quad \alpha_p = \pm 1 \quad (p = 1, 2, \dots, n), \quad (10)$$

поскольку функции ψ'_i ($i = n + 1, n + 2, \dots, \infty$) пока произвольны. Будем искать унитарный оператор \hat{U} в виде

$$\hat{U} = \hat{I} - \hat{R}, \quad \hat{R} = \sum_{p,q=1}^n |\chi_p\rangle T_{p,q} \langle \chi_q|. \quad (11)$$

Таким образом, оператор \hat{R} обладает наименьшей возможной размерностью (т.е. размерностью n). Если мы распорядимся выбором функций χ_p и матричных элементов T_{pq} n -мерной матрицы T так, чтобы удовлетворить требованию (10), то полученный оператор \hat{U} будет автоматически унитарным. Действительно,

$$\hat{U}^+ \hat{U} = \hat{I} + \sum_{p,q=1}^n |\chi_p\rangle X_{p,q} \langle \chi_q|, \quad (12)$$

где

$$X = T^+ S T - T - T^+, \quad S_{p,q} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle.$$

Для того, чтобы оператор \hat{U} был унитарным, достаточно, чтобы $n \times n$ матрица X в выражении (12) обращалась в ноль. В этом можно убедиться, если рассмотреть скалярное произведение

$$\langle \psi_p | \psi_q \rangle = \langle \psi_p^0 | \hat{U}^+ \hat{U} | \psi_q^0 \rangle = \langle \psi_p^0 | \psi_q^0 \rangle + M^+ X M, \\ M_{p,q} = \langle \chi_p | \psi_q^0 \rangle$$

и учесть ортонормированность наборов $\{\psi_p\}$ и $\{\psi_p^0\}$

$$\delta_{p,q} = \delta_{p,q} + M^+ X M \rightarrow M^+ X M = 0.$$

Таким образом, если выполнено условие (10) и матрица M невырождена, то $X = 0$, и оператор \hat{U} унитарен. Для выполнения условия (10) потребуем

$$\hat{U} \psi_p^0 = \psi_p^0 - \sum_{p',q'=1}^n T_{p',q'} \langle \chi_{q'} | \psi_p^0 \rangle \chi_{p'} = \alpha_p \psi_p. \quad (13)$$

Нетрудно видеть, что уравнение (13) выполняется, если

$$T_{p,q} = (M^{-1})_{p,q}, \quad \chi_p = \psi_p^0 - \alpha_p \psi_p. \quad (14)$$

Отсюда для матрицы M имеем

$$M_{p,q} = \langle \chi_p | \psi_q^0 \rangle = \delta_{p,q} - \alpha_p \langle \psi_p | \psi_q^0 \rangle \quad (15)$$

и окончательно

$$\hat{U} = \hat{I} - \sum_{p,q=1}^n |\chi_p\rangle (M^{-1})_{p,q} \langle \chi_q|. \quad (16)$$

Таким образом, унитарный оператор \hat{U} переводит набор функций $\{\psi_p^0\}$ ($p = 1, \dots, n$) в набор функций $\{\psi_p\}$. Следовательно, функции $\{\psi_p\}$ ($p = 1, \dots, n$) являются собственными функциями оператора $\hat{U} \hat{H}_0 \hat{U}^+$, а весь спектр энергий этого оператора совпадает со спектром \hat{H}_0 .

Рассмотрим теперь

$$\hat{H}' = \hat{U} \hat{H}_0 \hat{U}^+ + \sum_{p=1}^n |\psi_p\rangle (E_p - E_p^0) \langle \psi_p|. \quad (17)$$

Оператор \hat{H}' обладает тем свойством, что n его нижних собственных значений и собственных функций совпадают с заранее заданными собственными числами E_p и собственными функциями ψ_p оператора \hat{H} соответственно. Интересующий нас аппроксимирующий сепарабельный потенциал теперь можно получить как разность $\hat{V}_{\text{sep}} = \hat{H}' - \hat{H}_0$. Тогда с учетом (16) получим

$$\hat{V}_{\text{sep}} = \hat{R} \hat{H}_0 \hat{R}^+ - \hat{R} \hat{H}_0 - \hat{H}_0 \hat{R}^+ + \\ + \sum_{p=1}^n |\psi_p\rangle (E_p - E_p^0) \langle \psi_p| \quad (18)$$

или, вводя $n \times n$ матрицу $H_{p,q}^0 = \langle \chi_p | \hat{H}_0 | \chi_q \rangle$,

$$\hat{V}_{\text{sep}} = \sum_{p,q=1}^n \{ |\chi_p\rangle (T \cdot H^0 \cdot T^+)_{p,q} \langle \chi_q| - \\ - |\chi_p\rangle T_{p,q} \langle \hat{H}_0 \chi_q| - \langle \hat{H}_0 \chi_p | T_{q,p} \langle \chi_q| \} + \\ + \sum_{p=1}^n |\psi_p\rangle (E_p - E_p^0) \langle \psi_p|. \quad (19)$$

Нетрудно видеть, что полученный сепарабельный потенциал (18), (19) имеет размерность $3 \times n$, поскольку он может быть записан в виде

$$\hat{V}_{\text{sep}} = \sum_{i,k=1}^{3n} |f_i\rangle V_{ik} \langle f_k|, \quad (20)$$

где

$$f_p = \psi_p, \\ f_{p+n} = \chi_p, \quad (p = 1, 2, \dots, n) \quad (21) \\ f_{p+2n} = \hat{H}_0 \chi_p,$$

а V_{ik} – симметричная ($3n \times 3n$) матрица. Явный вид этой матрицы для важного частного случая $n = 1$ приведен в следующем разделе.

Обратим внимание на тот факт, что функции $\{\psi'_i\}$ ($i = 1, \dots, \infty$) образуют полный ортонормиро-

ванный базис, поскольку они получаются из полного ортонормированного набора функций $\{\psi_i^0\}$ унитарным преобразованием \hat{U} . Следовательно, все функции ψ_i^0 при $i = n + 1, \dots, \infty$ ортогональны к функциям ψ_p ($p = 1, \dots, n$), а также ортогональны друг к другу, т.е. применение оператора \hat{U} осуществляет ортогонализацию функций $\{\psi_i^0\}$ ($i = n + 1, \dots, \infty$) к произвольно заданному набору функций $\{\psi_p\}$ ($p = 1, \dots, n$). Процедуру такой ортогонализации с учетом (14) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \hat{U}\psi_i^0 &= \psi_i^0 - \hat{R}\psi_i^0 = \\ &= \psi_i^0 + \sum_{p,q=1}^n (M^{-1})_{pq} \alpha_q \langle \psi_q | \psi_i^0 \rangle (\psi_p^0 - \alpha_p \psi_p) \quad (i > n). \end{aligned} \quad (22)$$

Если в частном случае выбрать все фазовые множители $\alpha_p = 1$, то представленный здесь способ ортогонализации совпадает с известным методом Жирардо [5]. Метод ортогонализации Жирардо, так же как и его обобщение, полученное в данной работе, обладают тем достоинством, что для ортогонализации бесконечного набора функций $\{\psi_i^0\}$ ($i = n + 1, \dots, \infty$) к n ортонормированным функциям $\{\psi_p\}$ и друг к другу требуется конечное число порядка $n \times n$ операций для каждой функции $\{\psi_i^0\}$.

Аппроксимирующий сепарабельный потенциал при $n = 1$. Важным частным случаем построенного сепарабельного потенциала является случай $n = 1$, поскольку при замене волновой функции ψ_1^0 и энергии E_1^0 основного состояния гамильтониана \hat{H}_0 на некоторую произвольную нормированную функцию ψ_1^0 и энергию E_1^0 весь спектр возбужденных состояний остается неизменным.

Для $n = 1$ имеем

$$\hat{R} = |\chi_1\rangle t \langle \chi_1|, \quad \chi_1 = \psi_1^0 - \alpha_1 \psi_1, \quad (23)$$

где

$$t = 1/\langle \chi_1 | \psi_1^0 \rangle = 1/(1 - \alpha_1 \langle \psi_1 | \psi_1^0 \rangle). \quad (24)$$

Выражение (20) при $n = 1$ принимает вид

$$\hat{V}_{\text{sep}} = \sum_{i,k=1}^3 |f_i\rangle V_{ik} \langle f_k|, \quad (25)$$

где

$$\begin{aligned} f_1 &= \psi_1, \\ f_2 &= \chi_1, \\ f_3 &= \hat{H}_0 \chi_1. \end{aligned} \quad (26)$$

Наряду с функциями f_i можно перейти к их линейным комбинациям:

$$\begin{aligned} f'_1 &= f_1 = \psi_1, \\ f'_2 &= f_2 + \alpha_1 f_1 = \psi_1^0, \\ f'_3 &= E_1^0 \alpha_1 f_2 + E_1^0 f_1 - \alpha_1 f_3 = \hat{H}_0 \psi_1. \end{aligned} \quad (27)$$

Для матричных элементов эрмитовых матриц V и V' нетрудно получить

$$\begin{aligned} V_{11} &= E_1 - E_1^0, \\ V'_{11} &= E_1 + |t|^2 (\langle f'_1 | f'_3 \rangle - E_1^0 \langle f'_1 | f'_2 \rangle^2), \\ V_{12} &= 0, \quad V'_{12} = -|t|^2 (\alpha_1 \langle f'_1 | f'_3 \rangle - E_1^0 \langle f'_1 | f'_2 \rangle), \\ V_{13} &= 0, \quad V'_{13} = -t, \\ V_{22} &= |t|^2 \langle f_2 | f_3 \rangle, \quad V'_{22} = |t|^2 (\langle f'_1 | f'_3 \rangle - E_1^0), \\ V_{23} &= -t, \quad V'_{23} = \alpha_1 t, \\ V_{33} &= 0, \quad V'_{33} = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Таким образом, аппроксимирующий сепарабельный потенциал \hat{V}_{sep} для $n = 1$ построен. Обратим внимание на то, что задавая $\alpha_1 = \pm 1$, можно получить два разных сепарабельных потенциала, которые решают одну и ту же задачу. Однако только один из них, а именно тот, который соответствует $\alpha_1 = -1$, стремится к нулю при $\hat{V} = (\hat{H} - \hat{H}_0) \rightarrow 0$.

Проблема локализации на связи. Для построения потенциала, моделирующего химическую связь, необходимо, как уже отмечалось, построить локализованную на связи орбиталь. Мы рассмотрим эту проблему в рамках однодетерминантного метода Хартри–Фока в базисе $\phi_{Aa}(\mathbf{r})$ атомоподобных орбиталей (АО). Здесь индекс A нумерует различные атомы, а индекс a – различные базисные функции данного атома. Одноэлектронные волновые функции $\psi_i(\mathbf{r})$, которые являются решениями уравнений Хартри–Фока, и которые мы будем называть каноническими орбиталями в базисе АО представляются в виде

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{Aa} C_{Aa}^i \cdot \phi_{Aa}(\mathbf{r}). \quad (29)$$

Хорошо известно, что ни одноэлектронная матрица плотности, ни полная однодетерминантная волновая функция не изменятся, если при помощи некоторого линейного преобразования в пространстве занятых орбиталей перейти от канонических орбиталей к их линейным комбинациям (неканоническим орбиталям) $\psi'_k(\mathbf{r})$ и затем нормировать полную волновую функцию. Матрица U этого линейного преобразования имеет размерность, совпадающую с числом занятых орбиталей. Произволом в задании матрицы U можно

воспользоваться для построения локализованных неканонических орбиталей. Существует большое количество различных критериев локализации (см., например, [9]). В частности в работе [10] было предложено использовать в качестве критерия локализации максимум функционала, определяемого малликеновской заселенностью перекрывания [11]. В настоящей работе мы использовали похожий критерий локализации, который основан на максимизации вклада локализуемой орбитали в индекс Вайберга W_{AB} [12]. Индекс Вайберга характеризует порядок связи между атомом А и В определяется выражением

$$W_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} |P_{Aa, Bb}^L|^2, \quad (30)$$

где $P_{Aa, Bb}^L$ – одноэлектронная матрица плотности в базисе ортогонализированных по Левдину [13] АО $\phi_{Aa}^L(\mathbf{r})$

$$P_{Aa, Bb}^L = \sum_i w_i \cdot D_{Aa}^{i*} \cdot D_{Bb}^i, \quad (31)$$

$$D_{Aa}^i = \sum_{Bb} (S^{-1/2})_{Aa, Bb} \cdot C_{Bb}^i.$$

Здесь $w_i = 0, 2$ – числа заполнения хартри-фоковских орбиталей, а S – матрица интегралов перекрывания.

Рассмотрим неканоническую орбиталь $\Theta(\mathbf{r})$ в виде линейной комбинации занятых канонических орбиталей

$$\Theta(\mathbf{r}) = \sum_i G_i \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_{a \in A} D_{Aa}^i G_i \phi_{Aa}^L(\mathbf{r}) = \sum_{a \in A} T_{Aa} \phi_{Aa}^L(\mathbf{r}), \quad (32)$$

где

$$T_{Aa} = \sum_i D_{Aa}^i G_i. \quad (33)$$

С целью построения локализованной на связи орбитали определим неизвестные коэффициенты G_i из условия максимума функционала

$$W_{AB}^{\Theta}(\mathbf{G}) = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} |P_{Aa, Bb}^{\Theta}(\mathbf{G})|^2, \quad (34)$$

где

$$P_{Aa, Bb}^{\Theta}(\mathbf{G}) = 2 \sum_i \sum_k D_{Aa}^i G_i D_{Bb}^k G_k = 2 T_{Aa} T_{Bb} \quad (35)$$

при условии нормировки

$$\langle \Theta | \Theta \rangle = \sum_{Aa} |T_{Aa}|^2 = 1. \quad (36)$$

Достоинством функционала (34) является то обстоятельство, что он всегда положителен и ограничен сверху единицей при $A \neq B$. Действительно, учитывая (36), имеем

$$W_{AB}^{\Theta}(\mathbf{G}) = 4 \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} |T_{Aa}|^2 \cdot |T_{Bb}|^2 \leq \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} (|T_{Aa}|^2 + |T_{Bb}|^2)^2 \leq 1. \quad (37)$$

Неравенство (37) имеет физический смысл, поскольку фактически означает, что однократная связь не может иметь индекс Вайберга (порядок связи), больший единицы. Функционал $W_{AB}^{\Theta}(\mathbf{G})$ может достигнуть единицы только для чисто ковалентной связи. Отметим, что критерий локализации на связи, предложенный в работе [10], приводит к функционалу, который не обязательно принимает положительные значения и не обязательно ограничен сверху единицей.

Построение сепарабельного потенциала, моделирующего однократную химическую связь. Рассмотрим некоторую молекулу или кристалл с ковалентными связями. Выделим в ней некоторую внутреннюю область; в дальнейшем будем называть ее кластером. Если оставшуюся область исключить из рассмотрения или заменить на некоторый электростатический потенциал, то приходится сталкиваться с проблемой разрыва связей между атомами кластера и атомами окружения. В данной работе предлагается насытить однократные оборванные связи одноэлектронными “псевдоатомами”. Рассмотрим однократную связь между атомом А кластера и атомом В окружения. Поместим вместо атома В в ту же самую позицию “псевдоатом” В'. Потенциал “псевдоатома” \hat{V}_{ps} представим в виде

$$\hat{V}_{ps} = V_H + \hat{V}_{sl} + \hat{V}_{sep}, \quad (38)$$

где $V_H = -1/r$ – потенциал атома водорода (в атомной системе единиц), \hat{V}_{sl} – полулокальный потенциал вида

$$\hat{V}_{sl} = \sum_{lm} V_l(r) \cdot |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}|, \quad (39)$$

а \hat{V}_{sep} – сепарабельный потенциал (см. выражения (25)–(28)).

Наша задача состоит в построении сепарабельного потенциала, который моделирует в точности связь, реализуемую между атомами А и В. Потенциал \hat{V}_{sep} определяется заданием гамильтониана \hat{H}_0 , энергией E_1^0 и волновой функцией ψ_1^0 основного состояния этого гамильтониана, а также

энергией E_1 и волновой функцией ψ_1 . Выберем в качестве \hat{H}_0 одноэлектронный гамильтониан

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2}\Delta + V_H + \hat{V}_{sl} \quad (40)$$

и подберем \hat{V}_{sl} так, чтобы воспроизвести спектр возбужденных состояний атома В аналогично тому, как это делается при построении атомных эффективных потенциалов остова. Волновая функция ψ_1^0 основного состояния этого гамильтониана является сферически симметричной $1s$ -функцией и поэтому не является направленной гибридной орбиталью атома В, которая образует однократную связь с атомом А. Добавление сепарабельного потенциала к \hat{H}_0 приведет к тому, что волновая функция основного состояния ψ_1^0 заменится на функцию ψ_1 , а остальной спектр энергий оператора \hat{H}_0 не изменится. Таким образом, функцию ψ_1 необходимо рассматривать как гибридную орбиталь атома В. Существуют различные способы построения гибридных орбиталей (см., например, [14, 15]). Однако для решения нашей задачи мы воспользуемся другим методом. Будем считать, что нам известна орбиталь данной однократной связи Φ_{bond} . Ее можно построить методом локализации, описанным выше. Для простоты будем считать, что атом А – одноэлектронный (например, атом водорода). Пусть \hat{F}_0 – стандартный оператор Фока двухэлектронной двухатомной молекулы с одной занятой молекулярной орбиталью (например, оператор Фока молекулы водорода) и $\hat{F} = \hat{F}_0 + \hat{V}_{sl}$. Напишем уравнение для орбитали связи Φ_{bond} в виде

$$(\hat{F} + \hat{V}_{\text{sep}})\Phi_{\text{bond}} = E_{\text{bond}}\Phi_{\text{bond}}. \quad (41)$$

Поскольку функция Φ_{bond} известна, то можно определить неизвестную гибридную орбиталь ψ_1 и ее эффективную энергию E_1 из уравнения (41), т.е. найти \hat{V}_{sep} из того условия, что при присоединении “псевдоатома” В' к одноэлектронному атому А в качестве орбитали связи получалась в точности функция Φ_{bond} . Действительно, введем следующие коэффициенты:

$$v_i = \sum_{k=1}^3 V'_{ik} \langle f'_k | \Phi_{\text{bond}} \rangle. \quad (42)$$

Тогда уравнение (41) можно переписать в виде

$$(\hat{H}_0 - \mu)\psi_1 = \Theta, \quad (43)$$

где

$$\Theta = -\frac{1}{v_3} \{ (\hat{F} - E_{\text{bond}})\Phi_{\text{bond}} + v_2\psi_1^0 \}; \quad \mu = -\frac{v_1}{v_3}. \quad (44)$$

Уравнение (43) должно быть решено при условии нормировки функции ψ_1 . С использованием полного ортонормированного базиса ψ_i^0 решение уравнения (43) можно записать в виде

$$\psi_1 = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\langle \Theta | \psi_i^0 \rangle}{E_i^0 - \mu}. \quad (45)$$

Условие нормировки для функции ψ_1 приводит к трансцендентному уравнению для определения параметра μ

$$\mu = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{|\langle \Theta | \psi_i^0 \rangle|^2}{(E_i^0 - \mu)^2}. \quad (46)$$

Поскольку μ выражается через коэффициент v_1 , который зависит от неизвестного параметра E_1 , то определение μ эквивалентно определению эффективной энергии E_1 гибридной орбитали ψ_1 . Однако, несмотря на то, что решение уравнения (43) записано в виде (45), его необходимо решать методом самосогласования, поскольку функция Θ зависит от ψ_1 (через коэффициенты v_2 и v_3), а само уравнение (43) является нелинейным.

В заключение этого раздела отметим, что предложенный способ построения псевдопотенциала \hat{V}_{ps} (38) приводит к одноцентровому псевдопотенциалу, поскольку все его компоненты, включая сепарабельный потенциал \hat{V}_{sep} , центрированы на атоме В. Это обстоятельство позволяет надеяться, что псевдопотенциал, построенный для моделирования однократной связи атомов А и В, можно использовать как псевдопотенциал атома В и для описания других его однократных связей в широком круге соединений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для иллюстрации эффективности предложенной в данной работе процедуры построения псевдопотенциала \hat{V}_{ps} (38) и изучения его трансферабельных свойств были проведены различные расчеты электронной структуры молекул SiH_4 , SiH_3F , SiH_3Cl , SiH_3Br и SiH_3I методом Хартри–Фока. Во всех расчетах были использованы программы MOLCAS [16] и Gaussian 94 [17]. Для атомов Н, Si, F, Cl и Br в качестве базиса использовались орбитали гауссового типа (ОГТ) 6-311G (базис и обозначения взяты из работ [17–19]). Для атома иода использовался гауссовый базис из [20].

Молекула SiH_4 , как известно, образует правильную тетраэдр, в вершинах которого расположены атомы водорода, а в центре – атом Si. В качестве длины связи мы использовали экспериментальное значение $R_{\text{SiH}} = 1.4798 \text{ \AA}$ [21]. В молекулах SiH_3F , SiH_3Cl , SiH_3Br и SiH_3I направления связей (углы между связями) практически такие же, как и в SiH_4 . Длины связей кремния с различными атомами водорода также практически равны, а длины связей кремния с галогенами, естественно, отличаются друг от друга. Для длин связей мы использовали следующие значения: $R_{\text{SiF}} = 1.593 \text{ \AA}$, $R_{\text{SiH}} = 1.484 \text{ \AA}$ в молекуле SiH_3F ; $R_{\text{SiCl}} = 2.048 \text{ \AA}$, $R_{\text{SiH}} = 1.482 \text{ \AA}$ в SiH_3Cl ; $R_{\text{SiBr}} = 2.210 \text{ \AA}$, $R_{\text{SiH}} = 1.485 \text{ \AA}$ в SiH_3Br и $R_{\text{SiI}} = 2.437 \text{ \AA}$, $R_{\text{SiH}} = 1.485 \text{ \AA}$ в SiH_3I [21].

Сначала был построен псевдопотенциал, моделирующий однократную химическую связь Si–H в молекуле SiH_4 . Построенный псевдопотенциал был центрирован на атоме Si. Таким образом, роль “псевдоатома”, замыкающего связь, играл одноэлектронный атом, который в дальнейшем мы будем называть “псевдокремнием” и обозначать $\text{Si}_{\text{ps}}^{\ominus}$. Построение псевдопотенциала состояло из нескольких этапов.

На первом этапе был проведен полноэлектронный расчет электронной структуры молекулы SiH_4 методом Хартри–Фока. Были получены одноэлектронные волновые функции (канонические орбитали), одноэлектронные энергии и построена одночастичная матрица плотности в базе локализованных ОГТ.

На втором этапе была построена локализованная на связи Si–H орбиталь методом, описанным выше, т.е. орбиталь связи Φ_{bond} была получена путем максимизации функционала $W_{\text{AB}}^{\ominus}(\mathbf{G})$ (34) относительно всевозможных линейных преобразований в пространстве занятых канонических орбиталей. Достигнутое значение максимума функционала составляло 0.965. (Максимально возможное значение этого функционала равно 1, что соответствует чисто ковалентной однократной связи.)

На заключительном третьем этапе была определена полулокальная часть потенциала V_{sl} так, чтобы потенциал $V_{\text{H}} + V_{\text{sl}}$ (см. уравнение (38)) воспроизводил спектр виртуальных состояний атома кремния. Затем было численно решено уравнение (43) с целью определения энергии E_1 и гибридной орбитали ψ_1 атома Si и построен псевдопотенциал \hat{V}_{ps} (38) атома кремния при $\alpha_1 = -1$ (см. уравнение (28)). Отметим, что в конкретных расчетах использовался конечный базис, поэтому соответствующие уравнения (41), (43) и были переписаны в матричном виде.

Построенный псевдопотенциал кремния, моделирующий однократную химическую связь,

можно использовать в других соединениях кремния в качестве потенциала, который добавляется к одноэлектронному атому для насыщения оборванной связи. Для иллюстрации трансферабельных свойств построенного потенциала нами была проведена серия расчетов. Наряду с SiH_4 были рассмотрены молекулы SiH_3F , SiH_3Cl , SiH_3Br и SiH_3I . Во всех этих молекулах атом галогена образует однократную связь с радикалом SiH_3 . При удалении этого радикала связь обрывается. Оборванную связь можно насытить одноэлектронным атомом $\text{Si}_{\text{ps}}^{\ominus}$, потенциал которого был построен ранее из условия того, чтобы он в точности воспроизводил связь Si–H в молекуле SiH_4 . В результате насыщения связи вместо молекул SiH_3A получаются двухатомные молекулы $\text{ASi}_{\text{ps}}^{\ominus}$, где $\text{A} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и I соответственно. Характеристики связи и состояние атома галогена в двухатомных молекулах можно сравнить с аналогичными характеристиками в молекулах SiH_3A , чтобы судить о трансферабельных свойствах предложенного потенциала. Мы решили использовать дипольный момент связи как характеристику направленной связи и заряд на атоме как характеристику состояния атома галогена в молекуле.

Если для двухатомных молекул дипольный момент связи фактически совпадает с дипольным моментом молекулы, то для многоатомных молекул дипольный момент связи строго говоря не определен. Мы сделали ряд естественных допущений при проведении сравнения. Мы предположили, что дипольный момент молекул SiH_3A ($\text{A} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и I) является суммой дипольных моментов отдельных связей и дипольные моменты связей Si–H в радикале SiH_3 во всех пяти молекулах одинаковы. Последнее предположение можно рассматривать как приближение “замороженных связей”, согласно которому мы пренебрегаем эффектами поляризации указанных связей при изменении связи A–Si. Дипольный момент симметричной молекулы SiH_4 , рассмотренный как сумма дипольных моментов связей, как и следовало ожидать, равен нулю, а дипольные моменты остальных молекул SiH_3A с учетом сделанных предположений могут быть рассмотрены как разности дипольных моментов связей A–Si и H–Si.

При удалении радикала SiH_3 в молекуле SiH_4 и замыкании оборванной связи водородом получается молекула H_2 , дипольный момент которой, очевидно, равен нулю. Это дает неправильное описание связи Si–H в молекуле SiH_4 , поскольку связь поляризована, и ее дипольный момент конечно отличен от нуля. При включении псевдопотенциала дипольный момент оказывается равным 1.41 а.е. Эта величина для дипольного момента связи, на первый взгляд, кажется слишком большой. Поэтому мы решили проанализировать различные вклады в дипольный момент связи

Таблица 1. Дипольные моменты (а.е.)

Молекула	I	II	III	I	II	III	Опыт
	Базис I			Базис II			
SiH ₃ F	1.283	0.768	0.895	1.226	0.555	0.527	0.511
SiH ₃ Cl	0.981	0.998	1.031	0.899	0.644	0.631	0.515
SiH ₃ Br	0.320	0.839	0.843	0.267	0.502	0.533	0.519
SiH ₃ I	0.284	0.785	0.658	0.257	0.536	0.560	–

Обозначения методов: I – расчет с насыщением оборванной связи водородом, II – с псевдопотенциалом, III – полноэлектронный расчет методом Хартри–Фока.

Si–H аналогично схеме анализа атомных заселенностей по Малликену.

Дипольный момент \mathbf{d} молекулы можно записать в виде

$$\mathbf{d} = -\text{Sp}(\mathbf{D}\mathbf{P}) + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A,$$

где \mathbf{D} – матрица оператора дипольного момента в базисе гауссовых функций, \mathbf{P} – матрица плотности в том же базисе, Z_A и \mathbf{R}_A – заряд и вектор координат атома A . Выражение для дипольного момента можно переписать иначе, разбив на вклады, отнесенные к различным атомам, помещенным в начало координат молекулы,

$$\mathbf{d} = -\sum_A \sum_{i \in A} (P(\mathbf{D} - \mathbf{R}_A \mathbf{S}))_{ii} + \sum_A (Z_A - Q_A) \mathbf{R}_A.$$

Здесь Q_A – малликеновская заселенность атома A

$$Q_A = \sum_{i \in A} (PS)_{ii}.$$

Первую сумму в последнем выражении для дипольного момента можно рассматривать как сумму атомных дипольных моментов \mathbf{d}_A :

$$\mathbf{d}_A = -\sum_{i \in A} (P(\mathbf{D} - \mathbf{R}_A \mathbf{S}))_{ii},$$

а вторую сумму можно назвать дипольным моментом точечных зарядов \mathbf{d}_c :

$$\mathbf{d}_c = \sum_A (Z_A - Q_A) \mathbf{R}_A.$$

Для связи Si–H с подключением псевдопотенциала мы получили следующие значения дипольных моментов: на “псевдоатоме” $d_{\text{Si}} = 1.167$ а.е., на водороде $d_{\text{H}} = -0.240$ и для точечных зарядов $d_c = 0.472$. Конечно, такое разнесение дипольных моментов весьма условно, поскольку неясно, как разнести по атомам “дипольные моменты перекрывания”. Мы это сделали так же, как и в анализе заселенностей по Малликену. Можно было бы использовать анализ заселенностей Левдина. Однако в любом случае можно делать вывод о большой величине дипольного момента на “псевдоатоме”, т.е. о

сильной поляризованности гибридной орбитали в SiH₄.

Таким образом, с целью проверки трансфербельных свойств псевдопотенциала были проведены различные расчеты дипольных моментов методом Хартри–Фока. Результаты этих расчетов представлены в табл. 1. В табл. 1 (I и II) приведены также дипольные моменты молекул SiH₃A, полученные как разности дипольных моментов связей двухатомных молекул, причем данные I были получены без использования псевдопотенциала, т.е. замыкание связи при удалении радикала SiH₃ осуществлялось путем присоединения атома водорода, как обычно принято в кластерных расчетах. Результаты II были получены аналогичным образом, но с использованием построенного ранее псевдопотенциала. Полноэлектронный расчет (III) молекул SiH₃A проведен методом Хартри–Фока без обрывания каких-либо связей. Как видно из табл. 1, дипольные моменты, вычисленные с включенным псевдопотенциалом, гораздо лучше коррелируют с результатами полноэлектронного расчета, чем полученные при насыщении оборванной связи атомом водорода.

Однако все результаты, полученные в базисе I (табл. 1), в том числе и стандартным методом Хартри–Фока, достаточно плохо коррелируют с экспериментальными данными. Как известно, основными причинами такого расхождения являются неполнота базиса, неучет корреляционных эффектов и релятивистских эффектов в случае молекулы SiH₃I. Поскольку рассмотрение корреляционных и релятивистских эффектов выходит за рамки данной работы, мы ограничились исследованием влияния базиса на результаты расчетов дипольных моментов. Мы добавили в базисы атомов Si, F, Cl и Br по одной поляризующей d -функции. Показатели добавленных гауссовых экспонент подбирались исходя из принципа минимума полной хартри-фоковской энергии молекул SiH₄, SiH₃F, SiH₃Cl и SiH₃Br соответственно. Для показателей экспонент получились следующие значения: $\alpha_{\text{Si}} = 0.42$, $\alpha_{\text{F}} = 0.40$, $\alpha_{\text{Cl}} = 0.42$, $\alpha_{\text{Br}} = 0.33$. Для атома иода были добавлены поляризующие

Таблица 2. Заряды на атоме А = Н, F, Cl, Br, I ($-q$, а.е.)

Молекула	I	II	III
SiH ₄	0.000	0.157	0.149
SiH ₃ F	0.380	0.523	0.687
SiH ₃ Cl	0.278	0.398	0.416
SiH ₃ Br	0.032	0.035	0.040
SiH ₃ I	0.097	0.263	0.352

Обозначения см. табл. 1.

d- и *f*-функции, которые входят в состав так называемого расширенного (*spdf*) базиса [20].

Результаты расчетов дипольных моментов тех же молекул в новом расширенном базисе (базис II) также представлены в табл. 1. Дипольные моменты, рассчитанные с использованием псевдопотенциала, моделирующего химическую связь и полноэлектронным методом Хартри–Фока, гораздо лучше коррелируют с экспериментом. Они также хорошо коррелируют друг с другом, что свидетельствует о возможности перенесения псевдопотенциала, построенного для моделирования связи Si–H в молекуле SiH₄ на другие молекулы для моделирования связей четырехкоординированного атома кремния. Результаты расчетов дипольных моментов, полученные насыщением оборванной связи атомом водорода, по-прежнему как и в базисе I плохо согласуются с данными полноэлектронного расчета.

В заключение мы приводим также заряды по Малликену для атомов галогенов (F, Cl, Br и I) и водорода (в молекуле SiH₄), рассчитанные в базисе I (табл. 2). Здесь имеет место та же тенденция, что и для дипольных моментов. Однако следует помнить, что заряды на атомах не являются наблюдаемыми физическими величинами и сильно зависят от выбора базиса и от способа их определения.

Авторы благодарят проф. В. Хейна (Кембриджский университет), проф. А.М. Стоунхэма, докторов А. Шлюгера и П. Сушко, а также др. со-

трудников Университетского Колледжа (Лондон) за полезные обсуждения и помощь в проведении расчетов.

Настоящая работа была поддержана грантом Королевского научного общества Великобритании и грантом НАТО № 960521.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phillips J.C., Kleinman L. // Phys. Rev. 1959. V. 116. P. 287.
2. Bonifacic V., Huzinaga S. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 2779.
3. Kleinman L., Bylander D.M. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 1425.
4. Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 5414.
5. Girardeau M.D. // J. Math. Phys. 1971. V. 12. P. 165.
6. Moore I.D., Pendry J.B. // J. Phys.: Solid State Phys. 1978. V. 11. P. 2939.
7. Gonze X., Käskell P., Shefler M. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 12264.
8. Khein A. // Ibid. 1995. V. 51. P. 16608.
9. Localization and Delocalization in the Quantum Chemistry. V. 1 / Ed. by O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner and J.P. Malrieu. Reidel Publishing Company, 1975.
10. Magnasco V., Parico A. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 971.
11. Mulliken R.S. // Ibid. 1955. V. 23. P. 1833.
12. Wiberg K.B. // Tetrahedron. 1968. V. 24. P. 1083.
13. Löwdin P.O. // Adv. Quant. Chem. 1970. V. 5. P. 185.
14. McWeeny R., Del Re G. // Theor. Chim. Acta. 1968. V. 10. P. 13.
15. Polák R. // Int. J. Quant. Chem. 1972. V. 6. P. 1077.
16. Andersson K., Blomberg M.R.A., Fülscher P. et al. MOL-CAS. Version 2. University of Lund (Sweden), 1991.
17. Frish M.J., Frish E., Foresman J.B. Gaussian 94 User's Reference. Pittsburgh: Gaussian Inc., 1995. P. 255.
18. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650.
19. McLean A.D., Chandler G.S. // Ibid. 1980. V. 72. P. 5639.
20. Sadlej A.J. // Theor. Chim. Acta. 1992. V. 81. P. 339.
21. CRC Handbook of chemistry and solids. N.Y.; L.; Tokyo: CRC Press Boca Raton, 1995–1996.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.539.1:541

КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

© 2001 г. Л. А. Грибов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва
Поступила в редакцию 13.09.2000 г.

Описанный ранее в работах [1–3] прием определения возможных путей и механизмов изомер-изомерных превращений в сложных соединениях на основании наблюдения анимационных изображений колебания молекул применен для анализа процессов изомеризации некоторых органических и гетероорганических соединений, в частности, соединений с элементами с переменной валентностью.

В работах [4–6] была предложена теория изомер-изомерных превращений как часть общей теории колебательных и электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. Были сформулированы [1, 2] вполне определенные правила, на основе которых можно устанавливать механизмы и наиболее вероятные пути прохождения мономолекулярных реакций структурной изомеризации. Некоторые из этих правил хорошо известны в химии, где они были получены на основе обобщения громадного эмпирического опыта. Правила, предложенные автором, получены на базе самых общих теоретических представлений. То, что результаты химического опыта полностью совпадают с выводами теории, как раз и подтверждает правильность теоретических оснований.

Существенно новым в теории является представление о том, что реакции изомеризации происходят за счет высших обертонов локальных (или, во всяком случае близких к ним) колебаний атомов, отвечающих низкочастотным нормальным колебаниям. При этом важны именно амплитуды и направления движений атомов (характеристичность смещений атомов), что удобнее всего анализировать с помощью анимационных изображений нормальных колебаний молекул. Построение таких изображений сейчас предусматривается в целом ряде программ для ПК, в частности, в программном комплексе LEV [7]. Так как смещения атомов в таких анимационных изображениях подчеркнута увеличены по сравнению с так называемыми нулевыми амплитудами, то изображения оказываются адекватными именно обертонным колебаниям. Это очень удобно для анализа механизма молекулярных превращений. В данной статье приводятся дополнительные примеры такого анализа и определения естественно-го механизма изомеризации.

В качестве первого примера рассмотрим процесс переноса кратной связи (аллильная перегруппировка) в насыщенной (парафиновой) цепи,

в которой одно из звеньев заменено на винильную группировку (рис. 1). Все изображенные на рис. 1 структуры имеют плоскость симметрии, причем группы CH_2 расположены перпендикулярно этой плоскости так, что протоны в группировках CH_2 лежат один над другим на равных расстояниях от нее. Связи CH в группе $-\text{HC}=\text{CH}-$ лежат в плоскости молекул.

Анализ колебаний показывает, что в молекулах имеются достаточно низкочастотные ($\sim 500 \text{ см}^{-1}$) скелетные симметричные колебания углов $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$ в группировках $-\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (эти колебания помечены дугами на рис. 1). При таком деформации

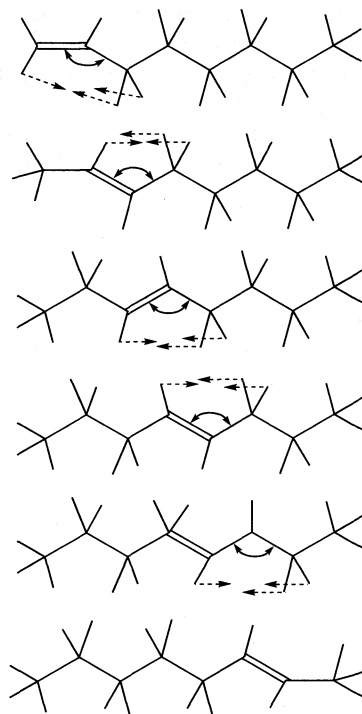


Рис. 1. Механизм миграции $\text{C}=\text{C}$ связи вдоль алкановой цепи.

ционном колебании два протона, находящиеся около атома C_3 , одновременно и симметрично плоскости молекулы с большой амплитудой движутся к противоположному атому C_1 . При этом атом водорода, расположенный около атома C_1 , передвигается в плоскости ($C_1C_2C_3$) навстречу паре протонов группы CH_2 , попадая между ними. Движения атомов водорода показаны на рис. 1 прерывистыми стрелками. В результате связь CH и группа CH_2 меняются местами. Одновременно происходит и “прыжок” двойной связи.

Описанная картина хорошо видна на экране дисплея при выводе на него анимационного изображения соответствующего нормального колебания. Заметим, что деформационные колебания рассматриваемых углов имеют несколько разные частоты в зависимости от положения двойной связи в цепи. Это, во-первых, позволяет управлять процессом миграции связи резонансным световым воздействием, и, во-вторых, записывать информацию, размещая $C=C$ связь последовательно на разных удалениях по отношению к началу цепи. Информация об этом положении также может быть считана оптическим путем. Заметим еще, что, поскольку двойная связь аккумулирует большую энергию, чем одиночные, то можно сказать, что в результате описанного выше процесса происходит транспорт сгустка энергии вдоль по цепи.

Достаточно интересный процесс изомеризации может обнаружиться в октатетраене (рис. 2). В результате вращения концевой группировки вокруг связи C_2-C_3 (указано на рис. 2а стрелкой) связь C_2H оказывается в плоскости, перпендикулярной плоскости группы $C_1(H_2)$. За счет деформационного колебания (обертон, основной тон $\sim 500\text{ см}^{-1}$) угла $C_1C_2C_3$ становится возможным перенос протона (на рис. 2б указан прерывистой стрелкой). Образуется структура с алленовым элементом (рис. 2в). В нем снова за счет вращения на 90° вокруг одиночной связи C_4-C_5 создаются условия, когда при обертонном колебании угла $C_3C_4C_5$ происходит указанный прерывистой стрелкой перенос протона (рис. 2в, 2г). Таким образом, может произойти перенос алленовой группировки как целого.

Рассмотрим теперь возможный механизм изомерных превращений в алкилборанах, при которых происходит перенос группировки BH_2 вдоль по цепи в ее конец. Известно, что такая изомеризация происходит при сравнительно небольшом нагревании ($150-200^\circ\text{C}$), причем, если группировка BH_2 находилась где-то в центре цепи $-(CH_2)_n-$, то она смещается в конец цепи. Обратное движение затруднено. Экспериментально установлено также, что перенос группировки BH_2 совершается на соседний атом углерода, а не через атом, как перенос протона в реакциях изомеризации нена-

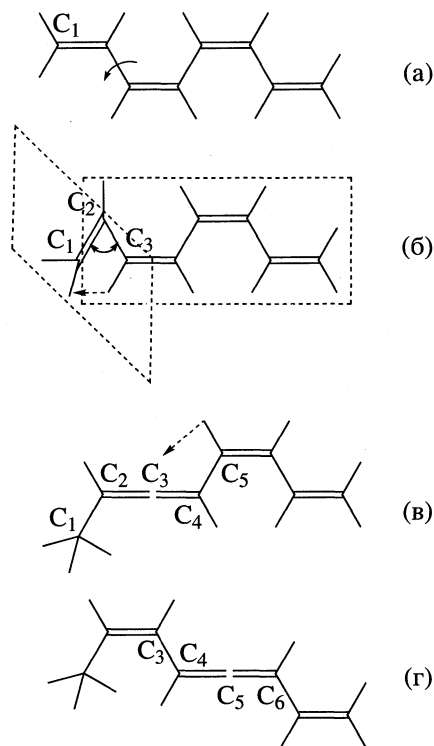


Рис. 2. Образование и транспорт алленовой группировки в молекуле октатетраена.

сыщенных углеводородов. Проанализируем процесс переноса бора в интересующем нас случае на примере молекулы $H_3C-(CH_2)_3-SH(BH_2)-(CH_2)_2-SH_3$. Следуя логике общего подхода, будем искать подходящее нормальное колебание, при возбуждении высокого обертонного колебания которого может произойти “прыжок” группы BH_2 . Прежде всего обнаруживается, что подходящее колебательное движение возникает только тогда, когда за счет внутреннего вращения в цепи появляется структурный элемент, отвечающий *цис*-положению атома В по отношению к одной из соседних $-(CH_2)-$ групп. Это означает, что стадия внутреннего вращения (заселение подходящего уровня внутреннего вращения в молекуле) является обязательной и ограничивающей вероятность изомер-изомерной перестройки.

Среди колебаний рассматриваемой молекулы имеются два низкочастотных ($\sim 400\text{ см}^{-1}$ и 450 см^{-1}), при которых возникает сближение атома бора с соседним атомом углерода. На рис. 3 а, 3б сплошными стрелками показаны смещения атомов при этих колебаниях, а пунктирными – направление переноса протонов и бора. В первом случае сближение атомов В и С происходит за счет изменения валентного угла CCB и встречных движений атомов C_1 и В. Во втором случае атом бора остается практически неподвижным, а связь C_1, C_2 как

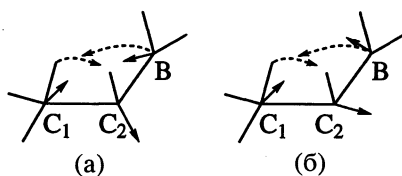


Рис. 3. Механизм изомер-изомерного преобразования в алкилборанах.

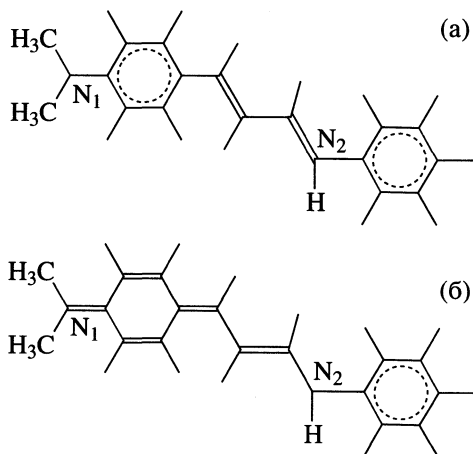


Рис. 4. Примеры изомеров с элементом переменной валентности.

бы “поддвигается” под него. Как в том, так и в другом случаях, одновременно один из протонов не связанной с В группировки $-(CH_2)-$ входит в область связи С–В. Учтем теперь, что связь С–В значительно длиннее связи С–Н и составляет 1.58 Å. В результате протон оказывается в области между атомами С и В связи С–ВН₂.

Создаются условия, при которых притяжение протона к электронной плотности в районе атома углерода в группе С–ВН₂ становится столь значительным, что этот протон захватывается соответствующим атомом углерода с образованием связи С–Н. В группировке ВН₂ образуется свободная валентность, которая и замыкается на освободившуюся валентность атома углерода – донора протона (заметим, что и анализ действия электронно-ядерных сил также обнаруживает значительное притяжение ядра В к электронному распределению вокруг этого атома С). Происходит перестановка протона и ВН₂-группы. Следует отметить, что такая перестановка будет более вероятной в результате колебания типа “б” на рис. 3, т.к. тогда даже не требуется значительного движения атома В, который является достаточно тяжелым. Протон же двигается легко из-за своей малой массы. Интересно заметить, что, когда группа ВН₂ достигает конечного в цепи атома углерода, подходящего колебания, способного вернуть группу снова внутрь цепи, не обнаруживается.

Интересный случай изомеризации наблюдается в системах, содержащих элементы с переменной валентностью, например, азот. Под действием катализаторов в них происходит миграция кратных связей, причем никаких переносов протонов, как в ненасыщенных ациклических углеводородах (см. выше) не наблюдается. Не выполняются, в частности, и условия, при которых миграции связей определяются именно переносами протонов. Если посмотреть на структурные формулы следующей пары изомеров, то создается впечатление, что все атомы остаются на своих местах, а кратные связи, тем не менее, мигрируют по цепи (рис. 4). Одновременно в структуре увеличивается область локализации электронов сопряженной группы (рис. 4б), что и проявляется в увеличении длины волны основного перехода.

Эффект изомеризации объясняется, в данном случае, следующим. Атом азота в трехвалентном состоянии образует с соседними атомами треугольную пирамиду с атомом азота в вершине. В основании пирамиды лежат три тяжелых атома углерода. В такой конструкции имеется низкочастотное ($\sim 550 \text{ см}^{-1}$) колебание весьма сложной формы, включающее плоские деформации кольца и такие движения атома N₁, при которых пирамида $(H_3C)_2N-C$ уплощается. В наибольшей степени меняется координата выхода связи NC из плоскости трех прилежащих атомов углерода кольца. Атомы углерода в группах (H_3C) остаются практически неподвижными. При возбуждении высокого обертона атом азота в пирамидальной структуре (N₁) за счет увеличения амплитуды колебаний достигает, практически, плоскости $(H_3C)_2, C$, а прилежащее кольцо становится неплоским, что способствует преобразованию его структуры.

Плоская структура $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} > N =$ устойчива и отвеча-

ет четырехвалентному состоянию атома азота. Таким образом, атом азота N₁ переходит из одного минимума в другой. Одновременно происходит возвращение геометрической формы кольца к плоской. Аналогичное, только обратное, движение хотя и с меньшей амплитудой совершает атом N₂. Возникающие при изменении геометрических структур в областях атомов N₁ и N₂ изменения электронных распределений и приводят в сочетании с сложным движением всего скелета молекулы к миграции двойных связей. В данном случае эта миграция не является локальной, а затрагивает почти всю цепь. Это возможно, в свою очередь, при подходящем нормальном колебании, также охватывающем, практически, всю цепь. То, что эта цепь состоит из чередующихся двойных и одинарных связей (известно, что, на самом деле, порядок двойных связей в полиеновой цепи меньше, чем у чисто двойных, а порядок одинар-

ных выше, чем у чисто одинарных) облегчает миграцию и не требует слишком большой энергии.

Для изомеризации необходимо, чтобы атомы N_1 и N_2 двигались одновременно и противофазно. Такое синхронное движение относится к одному нормальному колебанию, что сразу обнаруживается при наблюдении их. Интересно отметить, что эффект исчезает, если заменить тяжелые группировки CH_3 у атома N_1 просто на H. Атомы H уже не будут неподвижными в сходном колебании. Характер колебания полностью изменится. Получается достаточно естественная с точки зрения возможных движений ядер в молекуле и введенных выше правил допустимых условий мономолекулярной реакции картина изомеризации и в случае систем с элементами переменной валентности. Правда, в этом случае значительная (нелокальная) перестройка структуры возможна, в свою очередь, при соответствующем нелокальном же колебании. Разумеется, в этом случае возбудить колебания с необходимой большой амплитудой гораздо сложнее. Простое нагревание оказывается недостаточным, а требуется значительно более мощное действие катализатора. Это и соответствует экспериментальной практике. Можно, по-видимому, ожидать, что такой механизм будет присущ любым соединениям с соответствующими элементами.

Приведенные примеры показывают еще раз возможность опирающегося на наглядные соображения построения достаточно естественных

механизмов реакции изомеризации, причем не одного акта такой реакции, но целой цепочки. Такие цепные преобразования могут, как указывалось, обеспечить внутримолекулярный транспорт энергии (химического сигнала). Возможно, что именно такой механизм передачи сигнала и является одним из важнейших в молекулярном мире, особенно организованном. Отметим, что как и ранее (см. рис. 1, 3) изомерная структурная перестройка часто невозможна без предварительной "подстройки" за счет внутреннего вращения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 83.
2. Грибов Л.А. // Там же. 2001. Т. 75. № 2. С. 290.
3. Грибов Л.А. // Там же. 2001. Т. 75. № 3. С. 573.
4. Грибов Л.А. // Журн. структур. химии. 1966. Т. 37. № 6. С. 994.
5. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. М.: Наука, 1997. 475 с.
6. Gribov L.A., Maslov I.V. // J. Mol. Struct. 2000. V. 521. P. 107.
7. Light Elucidation of Vibrations / Под ред. Л.А. Грибова. М.: Инлан, 1995. 185 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.338.41

ВИБРОННЫЙ $S_1 \leftarrow S_0$ -СПЕКТР И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ
2-ХЛОРЭТАНАЛЯ В S_1 -СОСТОЯНИИ

© 2001 г. И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев, А. В. Абраменков

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

Поступила в редакцию 18.09.2000 г.

В многоходовой оптической кювете с большой длиной хода света (до 120 м) получен вибронный спектр поглощения паров 2-хлорэтанала. Спектр в области 303–347 нм отнесен к электронному $S_1 \leftarrow S_0$ -переходу (из основного S_0 - в первое возбужденное синглетное электронное S_1 -состояние), исследована его колебательная структура. Показано, что $S_1 \leftarrow S_0$ -возбуждение конформеров 2-хлорэтанала сопровождается поворотом волчков и “пирамидализацией” карбонильных фрагментов, плоских в S_0 -состоянии. Полосы спектра отнесены к трем системам вибронных переходов: между уровнями *транс*-конформера (S_0) и I, II и III-го конформеров (S_1) с “началами” (переходами 0_0^0 между нулевыми колебательными уровнями) 29070 ± 200 (оценка), 29883 ± 1 и 29830 ± 200 (оценка) см^{-1} соответственно. Для всех указанных конформеров найден ряд фундаментальных частот, в частности торсионные и инверсионные уровни энергии. Получено согласие с результатами квантово-механических расчетов молекулы 2-хлорэтанала в S_0 - и S_1 -состояниях.

Настоящая работа является частью наших экспериментальных исследований конформационно нежестких молекул карбонильных соединений в основном и возбужденных электронных состояниях [1–4]. Ранее было установлено, что для ряда молекул этого класса (но не для всех!) с симметричными волчками CR_3 ($\text{R} = \text{H}, \text{D}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CH}_3$) при возбуждении из основного (S_0) в низшие возбужденные синглетное (S_1) и триплетное (T_1) электронные состояния наблюдаются существенные изменения равновесных геометрических конфигураций: “пирамидализация” карбонильных фрагментов, плоских (или почти плоских) в S_0 -состояниях, а также повороты волчков [1–6]. Однако для молекул с волчками более низкой симметрии были получены менее определенные данные [7]. Поэтому мы провели ряд экспериментальных и теоретических исследований строения молекул карбонильных соединений с волчками симметрии C_s в S_0 -, T_1 - и S_1 -состояниях.

Ранее для молекулы 2-хлорэтанала (ХЭ, CH_2ClCHO) методами микроволновой спектроскопии [8, 9] и газовой электронографии [10] было установлено существование в газовой фазе (в S_0 -состоянии молекулы) двух устойчивых конформеров: *цис* (угол внутреннего вращения $\varphi = \angle \text{ClCCO} = 0^\circ$) и *транс* (180°). Основному *транс*-конформеру (его содержание ~94%) [10] на потенциальной функции внутреннего вращения соответствует широкий почти плоский минимум с небольшим “горбиком” при $\varphi = 180^\circ$, высота которого составляет около 60% от энергии нулевого колебательного уровня

[9], а положения минимумов отвечают отклонению угла φ от 180° на $\sim 17^\circ$ [10]. Неэмпирические расчеты молекулы ХЭ в S_0 -состоянии [11, 12] в целом правильно воспроизводят описанную форму потенциала внутреннего вращения.

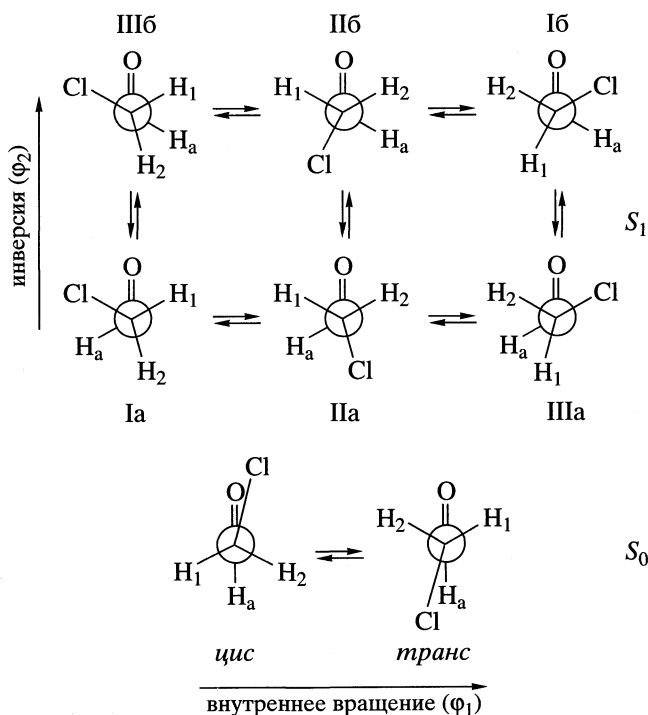


Рис. 1. Проекция Ньюмена конформеров молекулы ХЭ в S_0 - и S_1 -состояниях [12, 13].

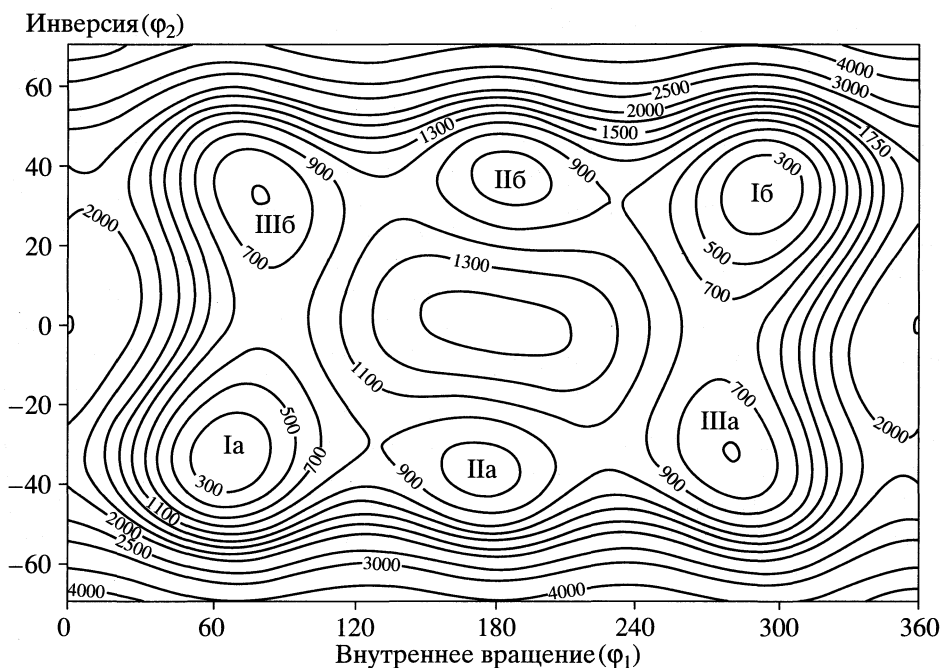
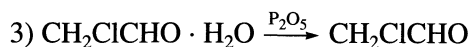
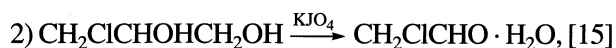
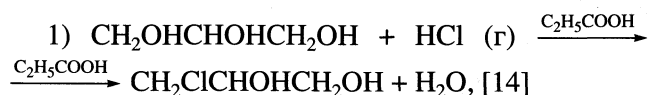


Рис. 2. Двумерная поверхность потенциальной энергии молекулы ХЭ в S_1 -состоянии [13].

Наши неэмпирические расчеты молекулы ХЭ в возбужденных T_1 - [7] и S_1 - [13] состояниях показали, что $T_1 \leftarrow S_0$ - и $S_1 \leftarrow S_0$ -электронное возбуждение этой молекулы также вызывает “пирамидализацию” карбонильного фрагмента и поворот волчка, причем на поверхности потенциальной энергии (так в T_1 -, так и в S_1 -состояниях) найдены по шесть минимумов, соответствующих трем парам энантиомеров (рис. 1, 2). В работах [7, 13] для ХЭ в T_1 - и S_1 -состояниях была также решена торсионная и инверсионная (неплоского карбонильного фрагмента) задача в одномерных и двумерном приближениях, обнаружена взаимосвязь торсионного и инверсионного движений ядер и показано, что вибронные $T_1 \leftarrow S_0$ - и $S_1 \leftarrow S_0$ -спектры могут иметь весьма сложный вид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ХЭ проводился из глицерина в три стадии:



(Третья стадия синтеза проводилась по методике, описанной ранее для получения фторала [16]).

Полученное вещество подвергалось дальнейшей очистке в вакуумной установке пропусканием паров через колонку с CaCl_2 при температуре

90°C , затем – пропусканием паров через колонку с P_2O_5 при комнатной температуре и наконец – 5–6-кратной перегонкой в вакууме. ИК-спектр образца ХЭ, полученного и очищенного таким образом, был идентичен приведенному ранее [17]. ХЭ обладает высокой реакционной способностью (гидролиз, полимеризация), поэтому его образец хранился при температуре жидкого азота и перед съемкой спектра очищался перегонкой в вакууме.

УФ-спектр поглощения паров ХЭ в области 300–400 нм регистрировался фотографически на спектрографе ДФС-452 в первом порядке дифракционной решетки 2400 штр/мм с теоретической разрешающей способностью 120000. Спектр был получен с помощью многоходовой оптической кюветы с длиной хода света от 10 до 120 м при давлении паров ХЭ от 0.5 до 15 Торр (съемки спектра при более высоких давлениях паров не проводились из-за склонности ХЭ к полимеризации). В качестве спектра сравнения использовался спектр лампы с полым Fe–Ne-катодом. Положения вибронных полос измерялись с помощью компаратора ИЗА-2. Затем была получена микрофотограмма спектра. После съемки спектра часть паров ХЭ вновь перегонялась из многоходовой оптической кюветы в кювету для съемки ИК-спектра с целью контроля чистоты исследованного образца.

Полученный спектр имеет развитую колебательную структуру в области $33000\text{--}25400\text{ см}^{-1}$ (303–394 нм), причем спектр в высокочастотной области $33000\text{--}28800\text{ см}^{-1}$ (303–347 нм) существ-

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

венно отличается по характеру от спектра в низкочастотной области 28800–25400 (347–394 нм), который кроме того является значительно менее интенсивным (по сравнению со спектром в высокочастотной области) и был получен при максимальных длинах хода света и давлениях паров ХЭ. Описанные “высокочастотный” и “низкочастотный” спектры отнесены нами к $S_1 \leftarrow S_0$ - и $T_1 \leftarrow S_0$ -электронным переходам ХЭ соответственно, в согласии с результатами исследований (спектральными областями и относительными интенсивностями, найденными для аналогичных электронных переходов) других молекул альдегидов [1–4].

Ниже приведены результаты анализа экспериментального вибронного $S_1 \leftarrow S_0$ -спектра, полученные с учетом [13]. Результаты исследований вибронного $T_1 \leftarrow S_0$ -спектра ХЭ представлены в [18].

Согласно расчетам [12, 13], (рис. 1, 2) в $S_1 \leftarrow S_0$ -спектре ХЭ можно ожидать появления шести систем вибронных переходов: между колебательными уровнями *транс*- и *цис*-конформеров в S_0 -состоянии и конформерами I, II и III в S_1 -состоянии. При этом для системы (II \leftarrow *транс*) минимумы на поверхностях потенциальной энергии в S_1 - и S_0 -состояниях мало смещены друг относительно друга по координате внутреннего вращения (не более 10°), в то время как для систем (I, III \leftarrow *транс*) и (I, III \leftarrow *цис*) переходы обусловлены изменением угла внутреннего вращения на 60 – 90° . Переходы системы (II \leftarrow *цис*) должны быть связаны с очень большим изменением угла внутреннего вращения ($\sim 180^\circ$), поэтому крайне маловероятным и в дальнейшем рассматриваться не будут.

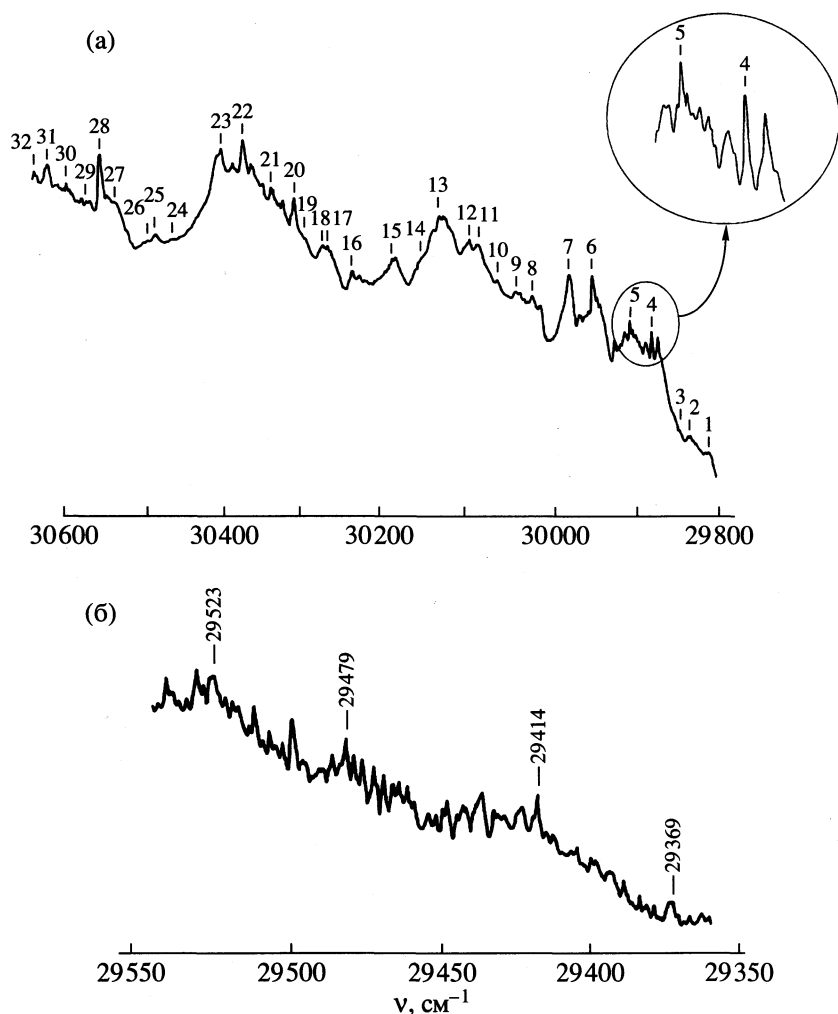


Рис. 3. Микрофотограммы участков спектра ХЭ: а – область вибронных переходов систем II \leftarrow *транс* и III \leftarrow *транс* (нумерация полос совпадает с нумерацией в табл. 1); б – область вибронных переходов системы I \leftarrow *транс*. Полосы 29369, 29414, 29479 и 29523 cm^{-1} отнесены к переходам $10_0^{0\pm}15_2^3$, $10_0^{0\pm}15_0^3$, $10_0^{0\pm}15_2^4$ и $10_0^{0\pm}15_0^4$ соответственно.

Таблица 1. Волновые числа (ω_i , см^{-1}) и отнесения вибронных полос $S_1 \leftarrow S_0$ -спектра ХЭ в области 29812–30638 см^{-1}

№	ω_i	J	Отнесение	№	ω_i	J	Отнесение
1	29812	сл.	$10_0^{0+} 15_4^0$	17	30266	ср.	$10_0^{0-} 13_0^1 15_4^0$
2	29838	сл.	$10_0^{0-} 15_4^0$	18	30271	ср.	$10_0^{0+} 13_0^1 15_4^0$
3	29849	сл.	$10_0^{0+} 15_2^0$	19	30297	пл.	$10_0^{0-} 13_0^1 15_2^0$
4	29885	с.	$0_0^{0+} (10_0^{0+})$	20	20309	с.	$10_0^{0+} 13_0^1$
5	29911	с.	$0_0^{0-} (10_0^{0-})$	21	30339	с.	$10_0^{0-} 13_0^1$
6	29956	о.с.	$10_0^{0+} 15_1^1$	22	30375	с.	$10_0^{0+} 13_0^1 15_1^1$
7	29983	о.с.	$10_0^{0-} 15_1^1$	23	30403	с.	$10_0^{0-} 13_0^1 15_1^1$
8	30026	ср.	$10_0^{0+} 15_2^2$	24	30467	сл.	$10_0^{0-} 13_0^1 15_2^2$
9	30043	ср.	$10_0^{0-} 15_2^2$	25	30488	ср.	$10_0^{1-} 15_4^0$
10	30065	сл.	$10_0^{0+} 15_0^2$	26	30499	сл.	$10_0^{1-} 15_3^0$
11	30086	ср.	$10_0^{0-} 15_0^2$	27	30539	сл.	$10_0^{1-} 15_1^0$
12	30097	с.	$10_0^{0\pm} 15_2^3$	28	30559	о.с.	10_0^{1-}
13	30133	о.с.	$10_0^{0\pm} 15_0^3$	29	30577	сл.	$10_0^{1-} 15_3^1$
14	30154	пл.	$10_0^{0\pm} 15_2^4$	30	30603	сл.	$10_0^{1-} 15_2^1$
15	30188	с.	$10_0^{0\pm} 15_0^4$	31	30621	с.	$10_0^{1-} 15_1^1$
16	30236	ср.	$10_0^{0+} 13_0^1 15_4^0$	32	30638	ср.	$10_0^{1-} 15_0^1$

Примечание. Полосы 12–15 отнесены к вибронным переходам системы (III \leftarrow транс), все остальные полосы отнесены к вибронным переходам системы (II \leftarrow транс). Используются обычные обозначения вибронных переходов $N_{\nu}^{\nu'}$, где N – номер колебания, а ν'' и ν' – колебательные квантовые числа основного и возбужденного электронных состояний; $N = 10, 13$ и 15 соответствует инверсионному (неплоского карбонильного фрагмента), деформационному ССО и торсионному колебаниям, соответственно [12]; 0_0^0 – переход между нулевыми колебательными уровнями основного и возбужденного электронных состояний. Знаки + и – относятся к четной и нечетной компонентам соответственно инверсионного расщепления (или вырождения) уровней конформеров ХЭ в S_1 -состоянии. Обозначения интенсивностей: о.с. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая; пл. – плечо. Нумерация полос соответствует нумерации на рис. 3.

В полученном нами спектре ХЭ наблюдаются повторяющиеся группы вибронных полос трех типов, различающихся шириной полос и интервалами между полосами. Наиболее яркая особенность спектра – повторяющаяся группа достаточно резких пар полос с интервалами в парах $\sim 26 \text{ см}^{-1}$ и интервалами между парами $\sim 70 \text{ см}^{-1}$ (группа полос “первого” типа, рис. 3а и табл. 1; все полосы, представленные в таблице, кроме полос с номерами 12–15). Точность измерения положений таких полос в области 29885–30800 см^{-1} составляла $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, в более высокочастотной области полосы размываются, и точность измерений падает до 3–5 см^{-1} .

На рис. 3а и в табл. 1 представлена также группа полос “второго” типа (№№ 12–15), эти полосы заметно шире и не образуют характерных пар с интервалом $\sim 26 \text{ см}^{-1}$, точность их измерений можно оценить в 2–3 см^{-1} . Полосы “третьего” типа очень широкие, с развитой вращательной структурой. Наличие характерной вращательной структуры этих полос позволяет измерять интервалы между ними с погрешностью, вероятно, не превышающей 5–7 см^{-1} .

Мы провели расчеты вращательных контуров вибронных полос разных типов для всех возможных систем переходов по программе, подобной опи-

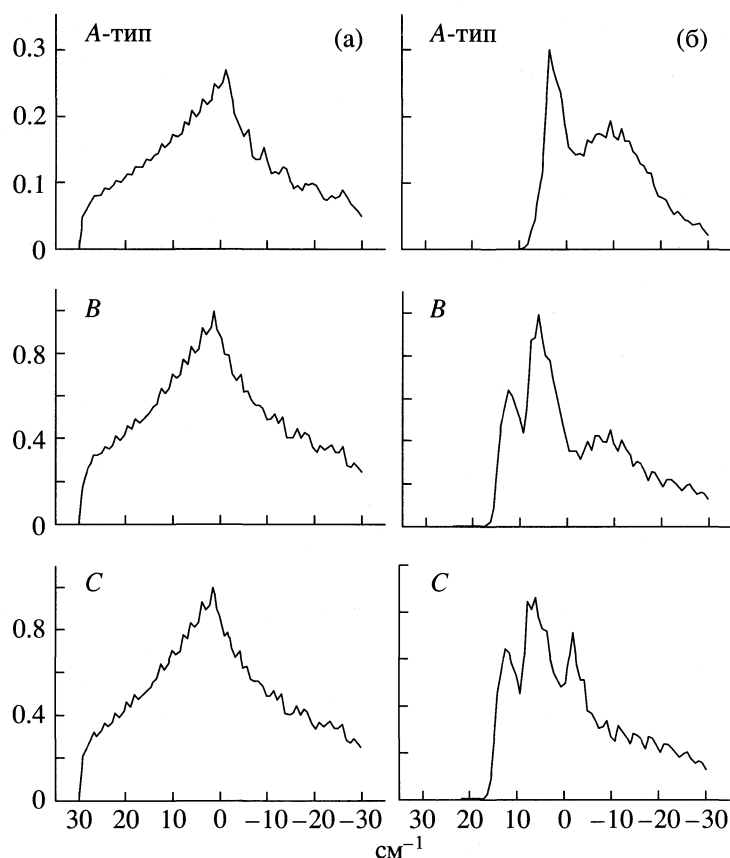


Рис. 4. Рассчитанные вращательные контуры вибронных полос для систем I ← *транс* (а) и II ← *транс* (б). В расчетах использовались следующие параметры: ширина щели 0.8 см^{-1} , температура 298 К и вращательные постоянные $A'' = 1.121089$, $B'' = 0.089849$, $C'' = 0.085042 \text{ см}^{-1}$ (*транс*), $A' = 0.600836$, $B' = 0.101256$, $C' = 0.094755 \text{ см}^{-1}$ (I) и $A' = 1.018297$, $B' = 0.087861$, $C' = 0.084599 \text{ см}^{-1}$ (II).

санной в работе [19]. Для расчетов были использованы следующие структурные данные: а) для *транс*- и *цис*-конформеров ХЭ (в S_0 -состоянии) были использованы вращательные постоянные, найденные методом микроволновой спектроскопии [8], б) для I, II и III конформеров ХЭ (в S_1 -состоянии) геометрические параметры $q(S_1)$ оценивались в разных вариантах, лучшие результаты были получены следующим образом. На первом этапе они оценивались по формуле $q(S_1) = q(S_0) + \Delta q$, где $q(S_0)$ – экспериментальные геометрические параметры конформеров в S_0 -состоянии [10], а Δq – разности между соответствующими геометрическими параметрами в S_1 - и S_0 -состояниях, вычисленные методом CASSCF(6e-5MO)/6-31G** [12, 13]. Далее, поскольку расчеты [12, 13] показывают, что среди соответствующих геометрических параметров конформеров ХЭ в S_1 - и S_0 -состояниях в наибольшей степени отличаются такие, как длина связи СО, угол поворота волчка CH_2Cl относительно остова и угол выхода связи CH_a из плоскости ССО, на втором этапе величины этих параметров варьировались до наилучшего совпаде-

ния рассчитанных и экспериментальных вращательных контуров вибронных полос.

Расчеты вращательных контуров вибронных полос показали, что: а) резкие полосы в группе “первого” типа могут соответствовать только вибронным переходам системы (II ← *транс*), связанным с малым изменением угла внутреннего вращения; увеличение степени смещения потенциальных минимумов, соответствующих конформерам в S_1 - и S_0 -состояниях, по координате внутреннего вращения приводит к быстрому уширению вибронных полос, б) оценки вращательных постоянных конформеров I и III близки и вращательные контуры полос систем (I ← *транс*) и (III ← *транс*) похожи, в) вибронным переходам систем (I, III ← *цис*) соответствуют широкие полосы, г) для I и III конформеров варьирование в разумных пределах длины связи СО и величины углов ССО и выхода связи CH_a из плоскости ССО очень мало влияет на вращательные контуры полос систем (I, III ← *транс*, *цис*).

На рис. 4 приведены рассчитанные контуры полос А, В и С-типов для систем (I \leftarrow *транс*) и (II \leftarrow *транс*); при расчетах вращательных контуров вибронных полос на втором этапе (см. выше) для II конформера был дополнительно уменьшен угол ССО на 3° (т.е. по сравнению с экспериментальной геометрией *транс*-ХЭ [10] для II конформера угол ССО был уменьшен на 12°), а для угла СССО было принято значение 207° (по сравнению с величиной 189°, полученной методом CASSCF [13]). Хотя, строго говоря, II конформер не имеет элементов симметрии и все полосы должны быть (А + В + С)-гибридными, из рис. 3а и 4б видно, что рассчитанный контур для полосы С-типа (II \leftarrow *транс*) хорошо согласуется с экспериментальной полосой, имеющей три пика: 29892, 29885 и 29878 см⁻¹ (полосы такого типа мы измеряли по наиболее интенсивному центральному пику, табл. 1), – а рассчитанная полоса гибридного (А + В)-типа хорошо согласуется с экспериментальной полосой, имеющей два пика: 29917 и 29911 см⁻¹ (полосы такого типа измерялись по наиболее интенсивному низкочастотному пику, табл. 1). Из рис. 3а и 4б видно, что при указанном выше способе измерения полос С- и (А + В)-типов анализ системы (II \leftarrow *транс*) практически не требует введения поправки на контуры полос разных типов.

Величина угла СССО II конформера, найденная методом CASSCF [13]), на 18° меньше ее оценки, полученной методом согласования рассчитанных и экспериментальных вращательных контуров вибронных полос. Интересно отметить, что для *транс*-конформера ХЭ (в S_0 -состоянии) метод CASSCF также дает заниженное на 18° равновесное значение угла СССО по сравнению с экспериментом (145° [12] против 163° [10]). Таким образом, расчеты вращательных контуров вибронных полос позволяют надежно определить отнесение групп полос “первого” типа к системе (II \leftarrow *транс*), но не дают возможности столь же однозначно отнести группы полос “второго” и “третьего” типов.

Однако следует заметить, что группы полос “первого” и “второго” типов расположены практически в одинаковых областях спектра, в то время как группы полос “третьего” типа смещены в низкочастотную область на ~500 см⁻¹ (рис. 3). По данным расчета [13] в S_1 -состоянии ХЭ низшим по энергии является I конформер, более высокие энергии (500–700 см⁻¹) имеют II и III конформеры, разность энергии которых не превышает 100 см⁻¹ (II конформер имеет более низкую энергию на поверхности потенциальной энергии, но несколько более высокую энергию нулевого колебательного уровня). Величина разности энергии *транс*- и *цис*-конформеров в настоящее время экспериментально не определена, но она должна быть достаточно большой (по-видимому, не менее 500 см⁻¹), так как доля *цис*-конформера составляет

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные энергии торсионных уровней *транс*-конформера ХЭ (S_0 -состояние), см⁻¹

Уровень	А	Б	Расчет
1	(20)	18	18
2	36	39	53
3	(60)	59	91
4	73	77	132

Примечание. Значения А и Б получены из анализа электронного перехода $S_1 \leftarrow S_0$ и $T_1 \leftarrow S_0$ соответственно нами и в [18]. В скобках приведены величины, вычисленные из волновых чисел полос $10_0^{1-} 15_v''$ (табл. 1). Расчет проведен с использованием поверхности потенциальной энергии, полученной методом MP2/6-31G** [12].

около 6% [10]. Поэтому переходы (I, III \leftarrow *цис*) должны быть, во-первых, сравнительно малоинтенсивными и, во-вторых, существенно смещенными в низкочастотную область относительно соответствующих переходов (I, III \leftarrow *транс*).

Учитывая сказанное выше, мы отнесли группы полос “первого”, “второго” и “третьего” типов к переходам систем (II \leftarrow *транс*), (III \leftarrow *транс*) и (I \leftarrow *транс*) соответственно. Далее эти системы будут рассмотрены по отдельности.

Система (II \leftarrow *транс*). Ранее в $S_1 \leftarrow S_0$ вибронных спектрах родственных молекул ацетальдегида (CH₃CHO) [20], фторала (CF₃CHO) [2], хлорала (CCl₃CHO) [4] и других [1] наблюдались группы пар полос с интервалами между полосами в парах 25–45 см⁻¹, эти пары были отнесены к компонентам инверсионного расщепления нулевых колебательных уровней молекул карбонильных соединений в S_1 -состоянии. Поэтому мы отнесли интервал ~26 см⁻¹ системы (II \leftarrow *транс*) аналогичным образом, полосу 29885 см⁻¹ – к “началу” электронного перехода, интенсивные полосы, образующие характерные интервалы ~70 см⁻¹ – к торсионной секвенции (табл. 1). Это отнесение согласуется с типами вращательных контуров полос, а также с тем, что для перехода (II \leftarrow *транс*) ожидается малое изменение угла внутреннего вращения.

В спектре указанные торсионные секвенции резко обрываются на втором члене (15₂²). Интересно отметить, что в расчете [13] торсионно-инверсионные волновые функции II конформера также резко делокализуются, начиная именно с уровня 15³. Правильность отнесения полосы 29885 см⁻¹ к переходу 0_0^{0+} подтверждается наличием “псевдоначал” 1167 и 2319 (=1167 + 1152) см⁻¹, которые могут быть однозначно отнесены к частоте ν_4 валентного С=О колебания II конформера и его обертона соответственно (частота валентного С=О колебания является весьма характеристич-

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные значения разностей энергии торсионных уровней (Δ_i) конформеров ХЭ в S_1 -состоянии, см^{-1}

Δ_i	Опыт	Расчет 1	Расчет 2
Конформер I			
15^4-15^3	109	117.5	114.4
Конформер II			
$10^{0+}15^1-10^{0+}$	89	90.3	85.5
$10^0-15^1-10^0$	90	»	78.9
$10^1-15^1-10^1$	79	»	76.5
$10^3+15^1-10^3+$	80	»	65.5
$10^{0+}15^2-10^{0+}$	180	173.8	155.4
$10^0-15^2-10^0$	175	»	153.7
$10^3+15^2-10^3+$	159	»	123.0
Конформер III			
15^4-15^3	55	29.8	96.9

Примечание. Расчет 1 проводился с использованием одномерных моделей для торсионного и инверсионного движения ядер и поверхности потенциальной энергии, полученной методом CASSCF (6e-5MO)/6-31G** [13], расчет 2 – с использованием двумерной торсионно-инверсионной модели и поверхности потенциальной энергии, полученной методом CASSCF (6e-5MO)/6-31G** [13].

Таблица 4. Экспериментальные и рассчитанные значения (см. табл. 3) разностей энергии инверсионных уровней (Δ_i) конформеров ХЭ в S_1 -состоянии

Δ_i	Энергия (см^{-1})	
	Эксперимент	Расчет 2
конформер I		
$10^115^3-15^3$	513	494.5*
конформер II		
10^0-10^{0+}	26	2.2
10^1-10^{0+}	674	783.1
10^3+-10^{0+}	1723	1975.3

* энергия уровня 10^{1+} (см. текст).

ной для молекул карбонильных соединений [1]). В спектре наблюдаются также “псевдоначало” 424 см^{-1} , отнесенное нами к частоте ν_{13} деформационного ССО колебания II конформера, и слабые горячие торсионные переходы системы (II \leftarrow *транс*), (рис. 3а табл. 1), причем переходы с четных торсионных уровней 15_2 и 15_4 *транс*-ХЭ заметно более интенсивны, чем переходы с нечетных торсионных уровней 15_1 и 15_3 . Аналогичная картина была отмечена ранее в случае $T_1 \leftarrow S_0$ -вибронного спектра молекулы ХЭ [18].

Интересной особенностью спектра являются две группы полос, не образующих пары (интервалы между полосами в группах составляют 62 см^{-1}).

Наиболее интенсивными в этих группах являются полосы 30559 см^{-1} (рис. 3а табл. 1) и 28817 см^{-1} . Эти полосы образуют “псевдоначало” $+674 \text{ см}^{-1}$, -1068 см^{-1} и могут быть отнесены к переходам на высокие инверсионные уровни II конформера. Анализ возможных отнесений этих переходов проводился с учетом расчетных данных [13], а также включал пробные определения одномерных потенциальных функций инверсии II конформера по экспериментальным уровням энергии (с использованием метода, описанного в [21]). В результате полосы 30559 и 28817 см^{-1} были отнесены к инверсионным переходам 10_0^{1-} и 10_3^{3+} соответственно. В работе [18] из анализа вибронного $T_1 \leftarrow S_0$ -спектра ХЭ была найдена энергия уровня 10_2 неплоского колебания группы СНО *транс*-конформера (1861 см^{-1}) и оценена энергия уровня 10_3 ($1861 + 930 = 2791 \text{ см}^{-1}$), поэтому из “псевдоначало” -1068 см^{-1} можно вычислить энергию инверсионного уровня II конформера 10^{3+} ($-1068 + 2791 = 1723 \text{ см}^{-1}$).

Из волновых чисел горячих торсионных переходов (табл. 1) можно вычислить энергии торсионных уровней *транс*-конформера ХЭ (табл. 2). Из таблицы видно, что соответствующие экспериментальные данные, полученные в настоящей работе и при анализе вибронного $T_1 \leftarrow S_0$ -спектра ХЭ [18], очень близки. Экспериментальная энергия низшего торсионного уровня *транс*-ХЭ практически совпадает с рассчитанной величиной. С увеличением энергии уровней разности между рассчитанными и экспериментальными величинами возрастают, однако абсолютные значения этих разностей невелики.

Системы (I, III \leftarrow *транс*). Наиболее интенсивные группы полос систем (III \leftarrow *транс*) и (I \leftarrow *транс*) приведены на рис. 3а (№ 12–15) и 3б соответственно, в более высокочастотной области они повторяются через интервал 1155 см^{-1} для (III \leftarrow *транс*) и через интервал 1165 см^{-1} для (I \leftarrow *транс*). Эти интервалы могут быть однозначно отнесены к валентным С=О колебаниям III и I конформеров соответственно. Для системы (I \leftarrow *транс*) наблюдается также группа полос, образующая “псевдоначало” -417 см^{-1} . Поскольку в колебательном спектре *транс*-ХЭ такой частоты нет [12], мы отнесли наиболее интенсивную полосу 28997 см^{-1} этой группы к горячему переходу 10_1^{1+} . С учетом оценки энергии уровня 10_1 *транс*-конформера в 930 см^{-1} энергия уровня 10^{1+} составляет 513 см^{-1} ($-417 + 930$).

Вибронные переходы систем (I, III \leftarrow *транс*) связаны с большим изменением угла СССО, поэтому наблюдаемые внутри групп полосы (№ 12–15 на рис. 3а и 3б) наиболее вероятно относятся к пере-

Таблица 5. Экспериментальные частоты ν_i (без поправки на разности контуров полос разных типов) и формы колебаний конформеров ХЭ в разных электронных состояниях, см^{-1}

Колебания	S_1 (I)	T_1 (I) [18]	S_1 (II)	T_1 (II) [18]	S_1 (III)	S_0 (<i>транс</i> -) [12]
ν_4 (C=O вал.)	1165	1141	1167	1148	1155	1751
ν_{10} (инверс.)	513	513	(482)	542	–	936
ν_{13} (ССОдеф.)	–	–	424	358	–	462
ν_{15} (торс.)	109	102	89	95	55	18 [18]

Примечание. Для конформеров I и II значения ν_{10} относятся к инверсионному переходу $0 \rightarrow 1+$, для I- и III-конформеров ν_{15} – интервал между третьим и четвертым торсионными уровнями. В скобках – расчетная энергия перехода $0 \rightarrow 1+$, найденная из потенциальной функции инверсии.

ходам на верхние торсионные уровни I и III конформеров соответственно. Сопоставляя наблюдаемые интервалы между полосами с рассчитанными энергиями торсионных уровней I и III конформеров ХЭ [13], а также учитывая рассчитанные значения разностей энергии I, II и III конформеров [13], мы предположительно отнесли наблюдаемые полосы так, как указано в табл. 1 и на рис. 3 (в работе [18] при анализе системы ($I \leftarrow \text{транс}$) $T_1 \leftarrow S_0$ -перехода ХЭ аргументы в пользу аналогичного отнесения рассмотрены более подробно). Из этих отнесений можно оценить “начала” (0_0^0 -переходы) электронных переходов ($I \leftarrow \text{транс}$) и ($III \leftarrow \text{транс}$), ненаблюдаемые вследствие малой интенсивности, 29070 и 29830 см^{-1} соответственно, хотя истинные их энергии могут отличаться на 1–2 торсионных кванта (100–200 см^{-1}).

В табл. 3 и 4 приведены экспериментальные и рассчитанные [13] значения разностей энергии торсионных и инверсионных уровней конформеров ХЭ в S_1 -состоянии. Из табл. 3 видно, что рассчитанные и экспериментальные энергии уровней II конформера (особенно нижний 15^1) хорошо согласуются. Как было указано выше, рассчитанные разности энергий уровней 15^4 – 15^3 для I и III конформеров были использованы для отнесения соответствующих экспериментальных величин, и в этом случае согласие вполне удовлетворительное. В табл. 4 для I конформера экспериментальная разность энергии $10^1 15^3$ – 15^3 сравнивается с расчетной энергией уровня 10^{1+} , так как в расчете состояние $10^1 15^3$ в чистом виде идентифицировать не удается из-за делокализации торсионно-инверсионной волновой функции; видно, что сравниваемые величины достаточно близки. Рассчитанные и экспериментальные энергии инверсионных уровней II конформера согласуются заметно хуже, тем не менее расчет правильно передает и наличие инверсионного расщепления, и приблизительное расположение уровней.

В табл. 5 приведены экспериментальные частоты колебаний конформеров ХЭ и их отнесения в S_1 -состоянии, а также, для сравнения, в T_1 и S_0 -состояниях (в последнем случае – для *транс*-кон-

формера). При $S_1 \leftarrow S_0$ и $T_1 \leftarrow S_0$ электронных возбуждениях *транс*-ХЭ существенно уменьшается частота C=O колебания, в то время как значение торсионной частоты возрастает в несколько раз (соответствующие частоты конформеров ХЭ в S_1 - и T_1 -состояниях достаточно близки).

Таким образом, экспериментальное исследование вибронного $S_1 \leftarrow S_0$ -спектра молекулы ХЭ согласуется с результатами квантово-механических расчетов этой молекулы в S_0 - [12] и S_1 - [13] состояниях. Сравнение расчетных данных [12, 13] с полученными в настоящей работе результатами свидетельствует о применимости использованных в [12, 13] методов квантово-механического расчета для исследования тонких конформационных эффектов молекул карбонильных соединений в основном и низших возбужденных электронных состояниях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-03-33233а, 00-15-97346).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 2. С. 269.
2. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Аверина Е.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 294.
3. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1087.
4. Яковлев Н.Н., Михайлов М.Н., Годунов И.А. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 3. С. 507.
5. Gordon R.D. // Int. Rev. Phys. Chem. 1986. V. 5. № 2–3. P. 121.
6. Clouthier D.J., Moule D.C. // Topics in Current Chemistry. 1989. V. 150. P. 167.
7. Батаев В.А., Пуньшев В.И., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1928.
8. Ford R.G. // J. Chem. Phys. 1975. V. 65. № 1. P. 354.
9. Mallow T.B., Carreira L.A. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 9. P. 4246.
10. Dyngeseth S., Schei H., Hagen K. // J. Mol. Struct. 1983. V. 102. P. 45.

11. Durig J.R., Phan H.V., Little T.S., Van der Veker B.J. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1989. V. 202. P. 143.
12. Батаев В.А., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 1. С. 103.
13. Батаев В.А., Пупышев В.И., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Там же. 2001. Т. 75. № 8. С. 1454.
14. Синтез органических препаратов. М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1949. Т. 1. 276 с.
15. Hatch L.F., Alexander H.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 4. P. 688.
16. Braid M., Iserson H., Lawlor F.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 15. P. 4027.
17. Lucazeau G., Nowak A. // J. Chim. Phys., Physicochim. Biol. 1970. V. 67. P. 1614.
18. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 467.
19. Brand J.C.D. // MTP Internat. Rev. Sci. Ed. Buckingham. Phys. Chem. Ser. 1. V. 3. Spectroscopy / Ed. by D.A. Ramsay. 1972. P. 155.
20. Noble M., Lee E.K.C. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 4. P. 1632.
21. Годунов И.А., Абраменков А.В., Яковлев Н.Н. // Журн. структ. химии. 1998. Т. 39. № 5. С. 947.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.31

МЕТРИКА АТОМНЫХ ДОМЕНОВ
В КРИСТАЛЛАХ He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

© 2001 г. А. П. Шевченко

Самарский государственный университет

Поступила в редакцию 25.09.2000 г.

На конкретных примерах подтверждена корреляция метрических характеристик атомов инертных газов в твердом, жидком и газообразном состояниях с длинами электронных волн де Бройля. Рассмотрены волны де Бройля, длина которых определена не только из первого потенциала ионизации, но и из второго и третьего. Выдвинуто предположение, что в некоторых случаях электронные оболочки могут вести себя подобно мягким сферам, сохраняющим при деформации свой объем.

В [1] отмечена корреляция между ван-дер-ваальсовыми радиусами атомов и длинами их электронных волн де Бройля (λ_B). Величина λ_B (Å) рассчитывалась из первого потенциала ионизации I_0 (эВ) этих атомов по формуле

$$\lambda_B = 12.26/I_0^{1/2}. \quad (1)$$

Заметим, что если в (1) I_0 заменить потенциалом ионизации более высокого порядка I_n [2], то можно получить для каждого атома набор длин волн де Бройля λ_B^n (табл. 1). Представляло интерес сравнить величины λ_B^n различного порядка с геометрическими характеристиками атомов инертных газов в твердом, жидком и газообразном состояниях.

При анализе кристаллических структур автор [1] рассматривал только межатомные расстояния. Использование полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) или атомных доменов [3] позволяет расширить список метрических характеристик кристаллической структуры. В качестве сопоставляемых параметров мы изучили расстояния от ядра центрального атома А до всех особых точек структуры, а именно, до граней (r_1), ребер (r_2) и вершин (r_3) полиэдров ВД, а также радиусы сферического домена (R_{SD}), объем которого равен объему полиэдра ВД (табл. 2). Последняя характеристика оценивает размер атома с точки зрения модели мягких сфер [3], допускающей произвольную деформацию атома в кристалле при условии сохранения занимаемого им объема. В отличие от межатомных расстояний, радиус сферического домена (Å) может быть рассчитан из плотности вещества ρ (г/см³) по формуле

$$R_{SD} = (1.245M/\rho\pi)^{1/3}, \quad (2)$$

где M – масса атома А (г/моль), что позволяет оценить размеры атомов не только в кристаллах, но и в жидкостях или газах.

Учитывая, что гелий кристаллизуется лишь при достаточно высоких давлениях, а радон является радиоактивным малоизученным элементом, первоначально рассмотрим метрику атомов неона, аргона, криптона и ксенона (табл. 2). Рассматриваемые инертные газы кристаллизуются в ГЦК-решетке [4, 5], а их полиэдры ВД имеют форму ромбододекаэдра (рис. 1), все грани и ребра которого одинаково удалены от центра тяжести полиэдра, а расстояния до вершин принимают

Таблица 1. Длины (Å) электронных волн де Бройля (I–III) в атомах инертных газов и щелочных металлов, рассчитанные из потенциалов ионизации различного порядка [2]

Атом	I	II	III	Атом	II
He	2.47	1.66	–	Li	1.41
Ne	2.64	1.92	1.54	Na	1.78
Ar	3.09	2.33	1.92	K	2.18
Kr	3.28	2.48	2.02	Rb	2.35
Xe	3.52	2.68	2.20	Cs	2.55
Rn	3.74	–	–	Fr	2.59

Таблица 2. Характеристики полиэдров ВД атомов инертных газов в их кристаллах (Å)

Атом	T, K	R_{SD}	r_1	r_2	r_3	
He*	18.76	1.66	1.50	1.73	1.84	2.12
Ne	4.2	1.73	1.57	1.81	1.92	2.21
Ar	4.2	2.05	1.86	2.15	2.28	2.63
Kr	80	2.24	2.02	2.34	2.48	2.86
Xe	88	2.42	2.19	2.53	2.68	3.10

* $p = 1693$ атм.

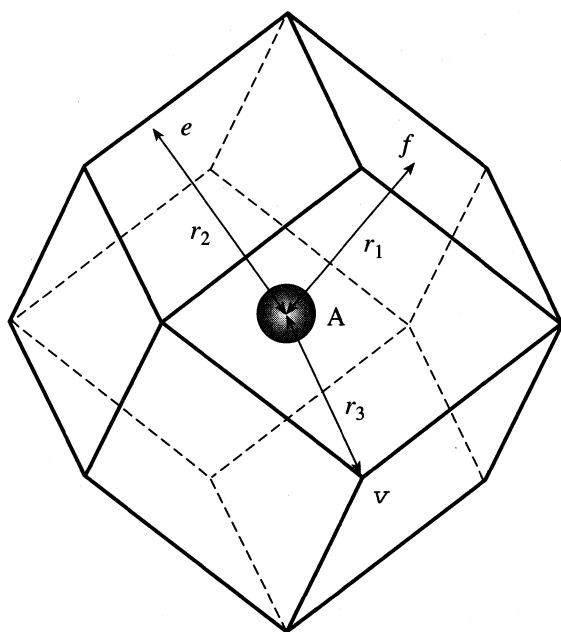


Рис. 1. Полиэдр ВД атома А в ГЦК-решетке. Расстояния от атома А до граней (r_1), ребер (r_2) и вершин (r_3) полиэдра ВД.

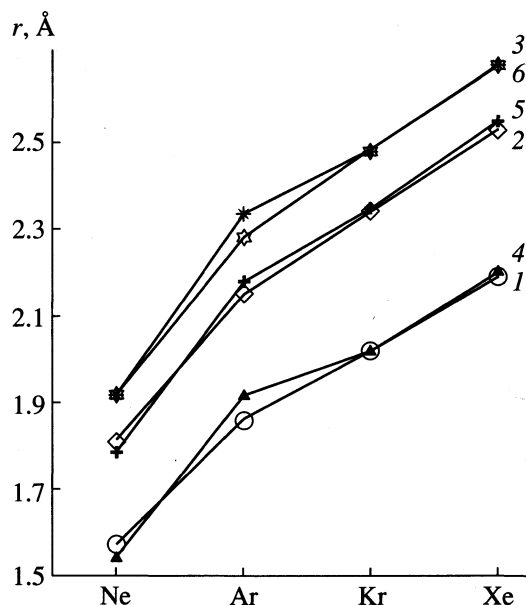


Рис. 2. Зависимости расстояний r_1 (1), r_2 (2) и r_3 (3) в полиэдрах ВД атомов А и длин волн де Бройля λ_B^{III} (4), λ_B^{II} (5), λ_B^{II} (6) от химической природы атома А.

два значения. Меньшее из них отвечает вершинам, занимающим в ГЦК-структуре тетраэдрические пустоты, большее – октаэдрические пустоты.

Сравнение параметров полиэдров ВД атомов инертных газов в кристаллах простых веществ с величинами λ_B^n их электронов показало наличие корреляций между этими характеристиками. Как видно из рис. 2, расстояния r_1 близки по величине к соответствующим λ_B^{III} , а минимальные значения r_3 практически совпадают с λ_B^{II} . Расстояния до ребер полиэдров ВД r_2 в пределах погрешности эксперимента равны длине электронных дебройлевских волн λ_B^{II} в атомах щелочного металла, следующего за соответствующим инертным газом.

Таблица 3. Равновесные межъядерные расстояния (r , Å) в димерах A_2 и ван-дер-ваальсовы радиусы атомов инертных газов (R_W , Å)

Атом	$r/2$ [2]	R_W [6]	R_W [14]	R_W [1]
He	–	1.22	1.485	1.40
Ne	1.55	1.60	1.54	1.54
Ar	1.88	1.92	1.88	1.88
Kr	2.00	1.98	2.00	2.02
Xe	2.18	2.18	2.18	2.16
Rn	–	2.14	–	–

Такое сравнение, на наш взгляд, вполне допустимо, так как величина λ_B^{III} отвечает электрону, удаляемому из иона с идентичной соответствующему инертному газу электронной конфигурацией. Очевидно, что обнаруженные совпадения величин не могут быть случайными, поэтому следовало ожидать наличие подобных корреляций и в других фазовых состояниях этих элементов.

Дополнительный анализ показал, что длины волн де Бройля взаимосвязаны с метрическими характеристиками атомов инертных газов не только в твердом, но и в жидком или газообразном состояниях. Так половина равновесного межъядерного расстояния (r) в димерах A_2 (табл. 3, [2]), величина которого рассчитана из спектральных данных, как и соответствующие ван-дер-ваальсовы радиусы атомов А (R_W), близка по величине к λ_B^{III} (рис. 3). Это может быть использовано для оценки величины ван-дер-ваальсовых радиусов атомов инертных газов исходя из значений λ_B^{III} и дает возможность с энергетических позиций трактовать их природу.

Как отмечалось выше, размеры атомов А в жидкости можно охарактеризовать радиусом сферического домена, величина которого рассчитывается из ее плотности (табл. 4) по формуле (2). Особыми точками на кривой равновесия жидкость–пар являются тройная и критическая. Именно в этих точках можно ожидать корреля-

цию величины радиуса сферического домена (табл. 5) с длинами волн де Бройля. Учитывая, что значение радиуса сферического домена атомов A в жидком состоянии R_{SD}^L в тройной точке (T_t) отличается не более чем на 0.03 Å от R_{SD}^L в точке кипения (T_b) при атмосферном давлении, а также то, что плотность при T_b известна также для гелия и радона (табл. 4), используем для сравнения с λ_B^n значения R_{SD}^L при T_b .

Из рис. 3 хорошо видно, что характеры зависимостей величин R_{SD}^L , R_{SD}^S , λ_B^{II} и λ_B^{III} от химической природы атома A подобны друг другу. Причем различия R_{SD}^S и λ_B^{III} или R_{SD}^L и λ_B^{II} сравнительно невелики (<0.1 Å), а их разности растут с увеличением порядкового номера атома A. Радиус сферического домена атомов A в критической точке R_{SD}^C отличается не более чем на 0.1 Å от λ_B^I (рис. 3). Если учесть тот факт, что точность определения плотности вещества, находящегося при критических условиях, невысока, то можно предположить равенство величин λ_B^I и R_{SD}^C друг другу. Существенно, что близость значений R_{SD}^L и λ_B^I , R_{SD}^C и λ_B^I указывает на возможность использования для описания поведения электронных оболочек модели мягких сфер, т.е. при некоторых условиях поведение электронных оболочек можно моделировать несжимаемой жидкостью, заполняющей все доступное ей пространство.

В случае твердого гелия, являющегося квантовым кристаллом, ситуация особая. При высоких давлениях он образует три кристаллические модификации: ГЦК при 18.76 К и 1693 атм [6], ГПУ при 3.96 К и 130 атм [7], а также ОЦК при 1.73 К и 29 атм [8]. Минимальное из возможных значе-

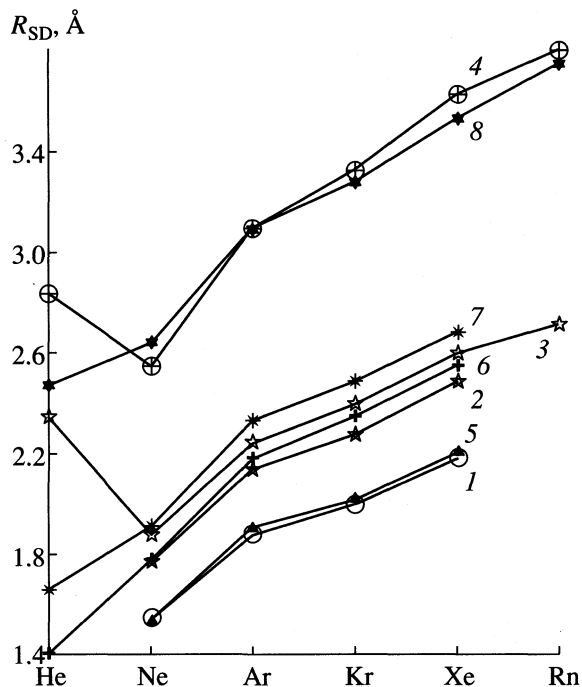


Рис. 3. Зависимости половины межъядерных расстояний r в димерах A_2 (1), величин R_{SD} атомов A при T_t (2) в кристаллах, при T_b (3) и T_c (4) в жидкостях, а также длин волн де Бройля λ_B^{III} (5), λ_B^{II} (6), λ_B^I (7) и λ_B^I (8) от химической природы атома A.

ний R_{SD} (табл. 2) атомов гелия идентично длине его электронных волн де Бройля второго порядка λ_B^{II} . Интересно также отметить тот факт, что отвечающие различным модификациям гелия значения R_{SD} (1.66, 1.89 и 2.02 Å) близки по величине к $r_1(A-f)$ в кристаллах Ne (1.57 Å), Ar (1.86 Å) и Kr (2.02 Å) соответственно. Учитывая это, а также то, что при абсолютном нуле температур

Таблица 4. Некоторые физические характеристики инертных газов [2, 6, 10]

Атом	ρ_0	T_t	ρ_t^S	ρ_t^L	T_b	ρ_b	T_c	ρ_c
^3He	–	–	–	–	3.19	0.08235	3.35	0.0413
^4He	(0.1484)	–	–	–	4.22	0.1221	5.25	0.0693
Ne	–	24.66	1.444	1.249	27.2	1.205	44.4	0.484
Ar	–	83.81	1.623	1.416	87.3	1.3998	150.85	0.536
Kr	3.100	115.78	2.826	2.451	119.8	2.413	209.35	0.908
Xe	–	161.36	3.399	3.057	164.2	2.987	289.74	1.099
Rn	–	202.3	5.7	–	211.2	4.4	377.5	1.613

Обозначения: T_t – температура тройной точки, T_b – кипения жидкости при атмосферном давлении, T_c – критическая (К); ρ_0 и ρ_t^S ($\text{г}/\text{см}^3$) – плотности кристаллов при абсолютном нуле температур и в тройной точке; ρ_t^L , ρ_b и ρ_c ($\text{г}/\text{см}^3$) – плотности жидкости при T_t , T_b и T_c соответственно. Жидкая фаза – значение в скобках.

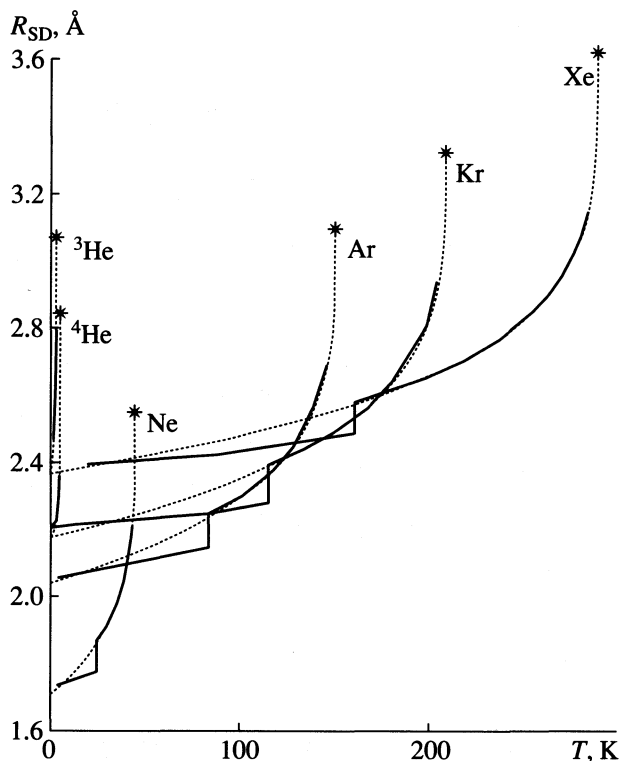


Рис. 4. Экспериментальные зависимости $R_{SD}(T)$ для жидкого и твердого состояний инертных газов – сплошные линии. Графики функций $R_{SD}(T)$ для жидкого состояния, рассчитанные на основании уравнения (3) методом наименьших квадратов – штриховые линии. Коэффициенты B и C для каждой из зависимостей приведены в табл. 6.

R_{SD} атомов в жидком гелии (2.20 Å) практически совпадает с ван-дер-ваальсовым радиусом Хе (2.19 Å), можно выдвинуть гипотезу о влиянии различных возбужденных электронных состояний на размеры атомов гелия.

Многозначность величин R_{SD} атомов в твердом гелии позволяет объяснить заметное разли-

Таблица 5. Вычисленные по данным табл. 4 радиусы (R_{SD} , Å) сферических доменов атомов инертных газов при разных условиях (Å)

Атом	Кристаллы			Жидкость		$T = T_c$
	T , К	[4, 12]	$T = T_t$	$T = T_t$	$T = T_b$	
^3He	–	–	–	–	2.44	3.07
^4He	0	2.20	–	–	2.35	2.84
Ne	4.2	1.73	1.77	1.86	1.88	2.55
Ar	4.2	2.05	2.14	2.24	2.25	3.09
Kr	0	2.20	2.27	2.38	2.40	3.32
Xe	20	2.39	2.48	2.57	2.59	3.62
Rn	–	–	2.49	–	2.71	3.79

чие ван-дер-ваальсовых радиусов атомов легких элементов первого и второго периода. На наш взгляд, причина тому кроется в определяющем влиянии на размер атомов в кристаллах тех или иных электронных оболочек (или состояний), имеющих конкретную геометрию. Однако обнаружить ее проявление в кристаллических структурах достаточно сложно. Во-первых, в зависимости от интенсивности внешних воздействий на атом, электронная оболочка может вести себя как мягкая или как жесткая сфера, что отражается в разнообразии однотипных межатомных расстояний. Во-вторых, геометрию структуры одновременно могут определять сразу несколько электронных оболочек, как, например, в кристаллах инертных газов. И, в-третьих, проведение анализа существенно усложняет влияние температурного фактора.

В заключение рассмотрим зависимости $R_{SD}(T)$ для равновесных состояний инертных газов (рис. 4), которые построены на основании [2, 9, 10, 11]. Эти функции сверху ограничены критической точкой, а минимальное их значение отвечает R_{SD} атомов A при абсолютном нуле температур (для твердых инертных газов учтены только данные [4, 5, 12], полученные при атмосферном давлении). В тройной точке наблюдается фазовый переход, отвечающий кристаллизации вещества и приводящий к скачкообразному изменению величины R_{SD} . Согласно [10] жидкостная ветвь ликвидуса хорошо описывается функцией

$$\rho/\rho_c - 1 = C(1 - T/T_c) + B(1 - T/T_c)^{1/3}, \quad (3)$$

где T_c и ρ_c – критическая температура и плотность жидкости при T_c соответственно, а C и B – некоторые константы, зависящие от природы вещества. Другие, подобные (3), функции $\rho(T)$, используемые в настоящее время для жидкостей, как правило, более громоздки (например, [13]). Из уравнений (2) и (3) легко получить зависимости $R_{SD}(T)$. В табл. 6 для всех инертных газов приведены константы C и B , подобранные методом наименьших квадратов. Из рис. 4 и данных табл. 6 хорошо видно, что для всех инертных газов экспериментальные зависимости полностью совпадают с рассчитанными. В табл. 6 значения $\sigma(\rho)$ определяли, как и авторы [13], по формуле

$$\sigma(\rho) = \frac{100}{n} \sum_i \frac{|\rho_{\text{cal}, i} - \rho_{\text{exp}, i}|}{\rho_{\text{exp}, i}}, \quad (4)$$

где n – число экспериментальных точек, а ρ_{cal} и ρ_{exp} – соответственно теоретически и экспериментально определенные плотности жидкости. Величины $\sigma(R_{SD})$ рассчитывали по аналогичной (4) формуле.

Значения, полученные при экстраполяции обсуждаемых зависимостей к $T = 0$ (без изменения

Таблица 6. Характеристики зависимостей $R_{SD}(T)$ для жидких инертных газов

Атом	B	C	R_{SD}	$\sigma(\rho)$, %	$\sigma(R_{SD})$, %
^3He	1.225	-0.0355	2.36	0.27	0.09
^4He	1.463	-0.189	2.16	0.47	0.16
Ne	1.700	0.640	1.70	0.32	0.10
Ar	1.690	0.816	2.04	0.63	0.21
Kr	1.741	0.825	2.17	0.48	0.16
Xe	2.023	0.563	2.36	0.23	0.08

Примечание. B , C – коэффициенты в (3). Значения R_{SD} рассчитаны теоретически при $T = 0$.

агрегатного состояния жидкости), во всех случаях близки по величине к R_{SD} атомов инертного газа в кристаллах при абсолютном нуле температур (рис. 4, табл. 5, 6). Эта особенность неоднократно отмечалась и ранее (например, [10]), однако до сих пор ей не найдено удовлетворительного объяснения. Возможно, использование электронных дебройлевских волн в атомах и модели мягких сфер поможет объяснить эту особенность и установить новые взаимосвязи между жидким и твердым состоянием вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
2. Физические величины: справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1999. 1232 с.
3. Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезкин В.Н. // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483.
4. Henshaw D.G. // Phys. Rev. 1958. V. 111. P. 1470.
5. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
6. Schuch A.F., Mills R.L. // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 6. P. 596.
7. Wyckoff R.W.G. Crystal structures. N.Y.: Interscience, 1964. V. 1.
8. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоких давлениях. М.: Наука, 1979. 192 с.
9. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, Т. 1–4. 1988–1995.
10. Филиппов Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988. 252 с.
11. Фастовский В.Г., Ровинский А.Е., Петровский Ю.В. Инертные газы. Атомиздат, 1972. 352 с.
12. Физическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, Т. 1–4. 1988–1994.
13. Nasrifar K., Ayatollahi S., Moshfeghian M. // Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 166. P. 163.
14. Бацанов С.С. // Координац. химия. 1998. Т. 24. № 7. С. 483.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

СОПОСТАВЛЕНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАСЧЕТОВ КОНСТАНТ
ИЗОТРОПНОГО СВЕРХТОНКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СВОБОДНЫХ РАДИКАЛАХ

© 2001 г. Н. Д. Чувылкин*, А. М. Токмачев**, И. А. Сулов*

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

**Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

Поступила в редакцию 01.10.2000 г.

Стандартными методами *ab initio* (UHF/6-311G**) и DFT (UB3LYP/6-311G**) и в полуэмпирическом приближении MNDO рассчитаны константы изотропного сверхтонкого взаимодействия (ИСТВ) с магнитными ядрами 15 экспериментально хорошо изученных свободных радикалов. Проведен сравнительный анализ эффективности этих методов, за меру которой принята степень совпадения рассчитанных и экспериментальных констант ИСТВ.

Свободные радикалы до сих пор широко используются при экспериментальном изучении структуры растворов макромолекул и поверхности твердого тела [1–3]. В настоящее время в наших исследованиях в центре внимания находятся парамагнитные системы, образующиеся при координации либо сложных свободных радикалов с кислотными активными центрами твердотельных катализаторов [3], либо диамагнитных ароматических и непредельных органических соединений, таких как антрахинон, с окислительными центрами оксидов [4, 5]. В спектрах ЭПР указанных систем “зашифрованы” ценные сведения о химической природе и структуре координационных активных центров. При извлечении структурно-химической информации из этих спектров существенная роль отводится квантово-химическим расчетам геометрических, энергетических и магнитно-резонансных характеристик зарегистрированных парамагнитных поверхностных комплексов [6–10]. Успех подобной “расшифровки” спектров ЭПР сложных координационных образований всецело обусловлен способностью выбранного квантово-химического подхода с достаточной точностью воспроизводить их экспериментально измеренные магнитно-резонансные параметры. При этом на первый план выдвигаются константы ИСТВ с протонами [11, 12], как наиболее часто измеряемые и интерпретируемые на практике.

В последнее время вновь возродился интерес к квантово-химическим расчетам магнитно-резонансных параметров [13–17], что во многом вызвано стремительным развитием методов, основанных на теории функционала плотности (DFT).

В рамках этих методов удалось с достаточно высокой степенью точности воспроизвести константы ИСТВ с протонами в исследованных свободных радикалах [13]. Однако размеры упомянутых выше парамагнитных координационных систем, изученных экспериментально (особенно на поверхности твердого тела), не позволяют эффективно использовать подходы *ab initio* и DFT (особенно в расширенных базисных наборах) для вычисления физико-химических характеристик адсорбции, в частности, констант ИСТВ парамагнитных адсорбционных комплексов. Поэтому в расчетах таких систем в настоящее время по-прежнему успешно применяются полуэмпирические квантово-химические приближения [6–10]. Адекватность и эффективность применяемых полуэмпирических схем должны быть проверены посредством сравнения с данными не только экспериментов, но и более совершенных квантово-химических подходов. В настоящей работе для 15 экспериментально хорошо изученных свободных радикалов сопоставляются константы ИСТВ, рассчитанные нами полуэмпирическим методом MNDO [18] и с использованием альтернативных вычислительных процедур *ab initio* и DFT [19].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В рамках последовательных подходов *ab initio* и DFT константа ИСТВ с ядром атома А оценивается согласно выражению

$$a_{\text{iso}}^{\text{A}} = (8\pi/3)(g_e/g_0)g_A\beta_A\langle\delta(r_A)\rangle_{\text{spin}}, \quad (1)$$

где g_e и g_0 – значения g -фактора для электрона соответственно в радикале и в свободном состоя-

нии, g_A – ядерный g -фактор, β_A – ядерный магнетон, $\langle \delta(r_A) \rangle$ – спиновая плотность на ядре A [20]. Обычно принимают, что отношение g_e/g_0 близко к единице. И в этом случае, например, для протонов константы ИСТВ будут выражены в эрстедах, если умножить $\langle \delta(r_H) \rangle$ в атомных единицах на переводной коэффициент 1594.9.

В полуэмпирических вариантах NDO обычно предполагается пропорциональность между константой ИСТВ a_{iso}^A и спиновой заселенностью ρ_s^A валентной s -АО ($a_{\text{iso}}^A = K(A)\rho_s^A$) с коэффициентом пропорциональности $K(A)$, как правило, подбираемым эмпирически с целью обеспечения наилучшего в среднем согласия с экспериментом. Однако такой подход к определению констант ИСТВ с протонами недавно в рамках схемы MNDO встретился с определенными трудностями. Так, авторы [21, 22] рекомендовали существенно различные значения коэффициента пропорциональности $K(H)$ (504.5 Э и 800–900 Э). Подобные противоречия между рекомендациями ряда авторов были проанализированы и отчасти устранены в работах [11, 12, 23, 24] за счет введения двух коэффициентов пропорциональности $K_\alpha(H)$ и $K_\beta(H)$, отвечающих двум возможным механизмам возникновения спиновой плотности на протонах: поляризационному и делокализационному.

Исходя из достаточной обоснованности приближения NDO в базе симметрично ортогонализированных по Левдину АО [25], в работе [24] при рассмотрении модельных π - и σ -электронных парамагнитных фрагментов выведены выражения для обоих коэффициентов пропорциональности. Так, в рамках схемы валентных связей с включением σ - π -конfigurационного взаимодействия получено, что для чисто π -электронного радикала (механизм спиновой поляризации) коэффициент пропорциональности между константой ИСТВ с протоном и спиновой заселенностью его $1s$ -АО выражается как

$$K_\alpha(H) = \delta(H) \times 2(1 + S_{hs}^2)/3, \quad (2)$$

где $\delta(H)$ – хартри-фоковское значение коэффициента пропорциональности (508 Э), а S_{hs} – интеграл перекрывания гибридной h -АО тяжелого атома и $1s$ -АО атома H, вовлеченных в химическое связывание. Из этого уравнения следует, что при типичных значениях интеграла перекрывания ($S_{hs} \approx 0.7$) коэффициенты $K_\alpha(H)$ и $\delta(H)$ мало отличаются друг от друга. Более того в рамках метода молекулярных орбиталей значения этих коэффициентов полностью совпадают.

При аналогичном рассмотрении чисто σ -электронного парамагнитного фрагмента (механизм спиновой делокализации) для коэффициента пропорциональности между константой ИСТВ с протоном и

одноэлектронной спиновой заселенностью его $1s$ -АО выведена формула

$$K_\beta(H) = \delta(H) \left[\frac{1}{2} \left((1 - S_{hs})^{-1/2} + (1 + S_{hs})^{-1/2} \right) \right]^2. \quad (3)$$

Значения $K_\beta(H)$ при типичных величинах S_{hs} попадают в интервал 800–900 Э, т.е. согласуются с рекомендованными в работе [22].

Во многих случаях отнесение структурно-выделенного фрагмента в свободном радикале к π - или σ -типу неоднозначно, так как оба механизма (поляризационный и делокализационный) вносят сопоставимые вклады в спиновые заселенности водородных $1s$ -АО. В настоящей работе мы использовали схему MNDO [11], в которой для радикала вычисляются отдельно делокализационный и поляризационный вклады в спиновую заселенность $1s$ -АО атома H, каждый из них умножается на свой коэффициент пропорциональности (K_β и K_α соответственно) и константа ИСТВ с протоном находится как сумма этих величин. Делокализационная составляющая спиновой заселенности $1s$ -АО при этом определяется как квадрат коэффициента (c_s) при $1s$ -АО в МО неспаренного электрона (общепринятая процедура в ограниченном хартри-фоковском приближении [25]). Поляризационная добавка затем оценивается как разность между спиновыми заселенностями, полученными в рамках неограниченного (UNF) и ограниченного (RHF) методов Хартри–Фока. Необходимо отметить, что такой способ определения поляризационной составляющей в некоторых случаях может приводить к завышенным ее значениям, что связано с особенностями схемы UNF [25].

Важным фактором при полуэмпирической оценке магнитно-резонансных параметров свободного радикала является корректный выбор его геометрической структуры, для которой они рассчитываются. Так, в [11, 12, 26, 27] показано, что переход от квантово-химически оптимизированной по полной энергии к экспериментально установленной свободнорадикальной геометрии существенно улучшает согласие вычисленных и радиоспектроскопически найденных магнитно-резонансных параметров. Более того, в [26] предложено использовать критерий совпадения экспериментальных и рассчитанных констант ИСТВ, тензоров анизотропного сверхтонкого взаимодействия [28] и g -тензоров [29] для корректировки оптимизированной в приближении MNDO геометрической структуры в случае сложных парамагнитных образований.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подходы *ab initio* и DFT в достаточно широких базисах приводят к геометрическим параметрам

Таблица 1. Рассчитанные геометрические параметры шести свободных радикалов в сравнении с экспериментальными данными

Параметр	MNDO	<i>Ab initio</i>	DFT	Эксперимент
NH ₂ [•] [21]				
<i>r</i> (NH)	1.002	1.012	1.031	1.024
∠HNH	104.5	104.0	102.1	103.0
NH ₂ ⁺ [30]				
<i>r</i> (NH)	1.010	1.012	1.027	1.020
CH ₃ [•] [20]				
<i>r</i> (CH)	1.078	1.074	1.081	1.079
H ₂ O ⁺ [20]				
<i>r</i> (OH)	0.969	0.980	1.005	0.999
∠HOH	112.6	111.6	109.7	110.5
HO ₂ [•] [21]				
<i>r</i> (HO)	0.976	0.947	0.978	0.958
<i>r</i> (OO _k)	1.208	1.299	1.328	1.300
∠HOO _k	112.4	106.2	105.5	105.0
HCO [•] [20]				
<i>r</i> (HC)	1.074	1.109	1.128	1.125
<i>r</i> (CO)	1.185	1.152	1.174	1.175
∠HCO	143.1	126.6	124.0	125.0

малоатомных парамагнитных систем, хорошо согласующихся с экспериментом, в отличие от полуэмпирических методов. Это, в частности, иллюстрирует табл. 1, содержащая для шести простейших свободных радикалов результаты расчетов равновесных геометрических структур в приближении MNDO/UHF и в рамках схем *ab initio*/UHF и UB3LYP с использованием одного и того же базисного набора 6-311G** [19]. Выбор данных шести радикалов из пятнадцати рассматриваемых обусловлен наличием для них экспериментальных структурных характеристик [20, 21, 30]. Как видно из табл. 1, полуэмпирический метод MNDO/UHF неплохо воспроизвел геометрические структуры лишь первых четырех радикалов, тогда как для HO₂[•] и HCO[•] расхождения с экспериментом и подходами *ab initio* и DFT уже неприемлемы, особенно в случае валентных углов. В дальнейшем с целью сравнительной апробации именно описанной выше методики определения констант ИСТВ с протонами в приближении MNDO нами использованы геометрические параметры, рассчитанные *ab initio* (набор тестовых структур AI) и по DFT (набор тестовых структур DF).

В табл. 2 наряду с экспериментальными данными представлены константы ИСТВ с протонами, вычисленные в рамках схем *ab initio* и DFT с использованием выражения (1) и базисного набора 6-311G**, а также оцененные с помощью процедуры MNDORU для геометрических структур AI и DF по описанной выше методике. Для сравнения в этой же таблице приведены аналогично определенные константы ИСТВ с магнитными изотопами тяжелых ядер (¹³C, ¹⁴N, ¹⁷O, ¹¹B). При этом в варианте MNDO/UHF использованы оптимальные коэффициенты пропорциональности $K(C) = 830$ Э, $K(N) = 500$ Э, $K(O) = -1970$ Э, полученные [23] для него с помощью метода наименьших квадратов. Поскольку для $K(B)$ такая оценка не проводилась, нами был взят хартри-фоковский коэффициент пропорциональности ($\delta(B) = 720$ Э).

Сравнительный анализ данных табл. 2 показывает, что для рассматриваемых свободных радикалов рассчитанные по DFT константы a_{iso}^H , как правило, хорошо совпадают с экспериментальными. Существенные абсолютные отклонения ($|\Delta a_{iso}^H| \cong 10-15$ Э) наблюдаются только для трех σ -электронных радикалов: HCO[•], H₂CN[•] и H₂CO⁺. Константы ИСТВ с ядрами тяжелых атомов в целом оцениваются методом DFT несколько хуже, причем для ядра атома C в σ -радикале HCN^{-•} расхождение между результатами расчета и эксперимента превышает 50 Э.

Несмотря на близость соответствующих свободнорадикальных геометрических структур, к которым привели подходы DFT и *ab initio**, рассчитанные в их рамках константы ИСТВ во многих случаях различаются весьма значительно. При этом результаты расчетов *ab initio* плохо согласуются с экспериментальными данными (в среднем расхождение для констант ИСТВ с протонами составляет 16.5 Э).

Благодаря близости двух типов свободнорадикальных геометрических структур (AI и DF) вычисленные для них в приближении MNDORU константы ИСТВ с протонами оказались похожими. То же самое отмечается и для оцененных констант ИСТВ с тяжелыми магнитными ядрами. Обращает на себя внимание то, что для σ -электронных радикалов: HCO[•], H₂CN[•] и H₂CO⁺ несколько лучшее согласие с экспериментальными данными по константам ИСТВ с протонами достигнуто в приближении MNDORU при использовании геометрических структур DF-типа. В целом же методом MNDORU экспериментальные константы ИСТВ с

* Данный вопрос на примере тех же свободных радикалов будет освещен в отдельном сообщении.

Таблица 2. Константы ИСТВ тестового набора свободных радикалов

Константа	MNDORU*		<i>Ab initio</i>	DFT		Опыт
	AI	DF	AI	DF		
NH_2^\bullet [31]						
$a_{\text{iso}}(\text{H})$	-17.7	-18.5	-38.2	-22.1	-23.9	
$a_{\text{iso}}(\text{N})$	12.0	11.4	17.5	7.4	10.3	
$\text{NH}_3^{+\bullet}$ [31]						
$a_{\text{iso}}(\text{H})$	-22.5	-22.9	-46.8	-26.7	-25.9	
$a_{\text{iso}}(\text{N})$	26.2	26.3	28.8	13.1	19.5	
CH_2^\bullet [32]						
$a_{\text{iso}}(\text{H})$	-20.2	-20.7	-27.8	-15.0	-16.0	
$a_{\text{iso}}(\text{C})$	30.4	29.3	32.5	16.2	21.1	
CH_3^\bullet [33]						
$a_{\text{iso}}(\text{H})$	-27.5	-27.8	-42.7	-23.0	-23.0	
$a_{\text{iso}}(\text{C})$	46.7	47.0	55.2	26.0	38.3	
$\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ [20]						
$a_{\text{iso}}(\text{H})$	-15.4	-16.0	-41.7	-25.4	-26.1	
$a_{\text{iso}}(\text{O})$	-38.5	-36.1	-49.1	-17.9	-29.7	
HBO^\bullet [34]						
$a_{\text{iso}}(\text{H})$	266.1	262.7	80.4	86.3	94.0	
$a_{\text{iso}}(\text{B})$	174.9	172.5	109.2	111.5	101.0	
$a_{\text{iso}}(\text{O})$	-6.9	-6.3	-17.6	-10.9	-	
HCN^\bullet [35]						
$a_{\text{iso}}(\text{H})$	197.2	211.3	150.1	133.8	137.5	
$a_{\text{iso}}(\text{C})$	95.8	104.8	71.6	126.0	74.3	
$a_{\text{iso}}(\text{N})$	4.8	4.0	15.7	3.7	6.5	
HOO_k^\bullet [36]						
$a_{\text{iso}}(\text{H})$	-2.9	-2.5	-9.3	-9.1	-10.2	
$a_{\text{iso}}(\text{O})$	-8.5	-7.3	-16.9	-7.2	-	
$a_{\text{iso}}(\text{O}_k)$	-9.4	-8.4	-43.5	-11.4	-	
HCO^\bullet [20]						
$a_{\text{iso}}(\text{H})$	130.5	136.2	120.8	125.3	135.4	
$a_{\text{iso}}(\text{C})$	117.8	118.3	146.6	138.0	133.9	
$a_{\text{iso}}(\text{O})$	-11.2	-10.2	-22.1	-9.5	-15.1	
HCC_k^\bullet [37]						
$a_{\text{iso}}(\text{H})$	43.2	43.0	53.4	19.2	16.1	
$a_{\text{iso}}(\text{C})$	-21.4	-20.4	12.9	79.8	-	
$a_{\text{iso}}(\text{C}_k)$	411.0	407.3	463.4	372.1	-	
$\text{H}_2\text{CN}^\bullet$ [20]						
$a_{\text{iso}}(\text{H})$	78.0	84.3	79.6	76.9	92.1	
$a_{\text{iso}}(\text{C})$	-20.7	-20.8	-66.0	-24.7	-	
$a_{\text{iso}}(\text{N})$	8.8	8.8	21.9	5.4	9.5	

Таблица 2. Окончание

Константа	MNDORU*				<i>Ab initio</i>		DFT		Опыт
	AI		DF		AI		DF		
$\text{H}_2\text{CO}^\bullet$ [38]									
$a_{\text{iso}}(\text{H})$	102.2		113.6		80.7		120.2		132.8
$a_{\text{iso}}(\text{C})$	-15.5		-17.6		-49.0		-34.2		-38.8
$a_{\text{iso}}(\text{O})$	-23.2		-23.3		-45.3		-10.3		-
$\text{CH}_2 = \text{CH}^\bullet$ [38]									
$a_{\text{iso}}(\text{H}_\alpha)$	-2.8		-6.1		-13.2		15.3		13.4
$a_{\text{iso}}(\text{H}_{\text{cis}})$	30.4		33.0		45.9		37.7		37.0
$a_{\text{iso}}(\text{H}_{\text{tr}})$	62.7		66.1		65.2		59.5		65.0
$a_{\text{iso}}(\text{C}_\alpha)$	123.3		114.1		177.7		106.9		-
$a_{\text{iso}}(\text{C}_\beta)$	-26.4		-25.1		-42.3		-5.2		-
$\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet$ [38]									
$a_{\text{iso}}(\text{H}_\alpha)$	-26.9		-27.2		-43.8		-22.9		-22.4
$a_{\text{iso}}(\text{H}_\alpha^*)$	-27.0	-26.9	-27.3	-27.2	-42.4	-42.9	-22.2	-22.4	-22.4
$a_{\text{iso}}(\text{H}_\beta)$	2.3		2.4		3.7		1.0		
$a_{\text{iso}}(\text{H}_\beta^*)$	23.3	16.3	24.7	17.3	34.7	24.4	39.1	26.4	26.9
$a_{\text{iso}}(\text{C}_\alpha)$	47.1		47.1		59.7		26.4		39.1
$a_{\text{iso}}(\text{C}_\beta)$	-7.3		-7.5		-25.2		-12.6		-13.6
$\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ [39]									
$a_{\text{iso}}(\text{C}_\alpha)$	149.2		144.3		211.3		130.5		-
$a_{\text{iso}}(\text{C}_o)$	-25.4		-25.1		-39.8		4.7		-
$a_{\text{iso}}(\text{C}_m)$	30.8		30.5		56.3		16.4		-
$a_{\text{iso}}(\text{C}_p)$	-26.4		-25.6		-43.4		-2.2		-
$a_{\text{iso}}(\text{H}_o)$	19.7		20.3		33.6		17.5		17.9
$a_{\text{iso}}(\text{H}_m)$	-11.4		-11.4		-17.3		5.4		5.9
$a_{\text{iso}}(\text{H}_p)$	15.4		15.2		21.6		2.0		1.9

* Использованы наборы структурных параметров AI и DF, полученные в расчетах *ab initio* и DFT соответственно.

протонами воспроизведены лучше, чем в расчетах *ab initio*, но хуже, чем в рамках процедуры DFT.

Из табл. 2 видно, что для σ -электронных радикалов HVO^\bullet , HCN^\bullet и $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ константы ИСТВ с протонами, оцененные в приближении MNDORU, особенно сильно отклоняются от экспериментальных. Это объясняется чрезмерным завышением вклада спиновой поляризации в спиновые заселенности водородных $1s$ -АО, найденные методом MNDO/UHF. Более того, вследствие сильной переоценки роли спин-поляризационного механизма в схеме MNDO/UHF радикал $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ ошибочно относится к π -типу, на что непосредственно указывают вычисленные в ее рамках константы ИСТВ с *орто*-, *пара*- и *мета*-протонами. Переход к приближению MNDO/RHF, т.е. полное прене-

брежение спиновой поляризацией, приводит к верному отнесению этого радикала к σ -типу, однако получаемые при этом константы ИСТВ с протонами согласуются с экспериментальными лишь сугубо качественно, отражая необходимость корректного учета спиновой поляризации.

Таким образом, сопоставление результатов расчетов 15 тестовых свободных радикалов методами MNDORU, *ab initio* и DFT свидетельствует о том, что при оценках констант ИСТВ с протонами в малоатомных свободнорадикальных системах предпочтение следует отдать подходу DFT. Для достижения сходной результативности при вычислениях констант ИСТВ в рамках схемы *ab initio*, по-видимому, требуется привлечение намного более широкого, чем 6-311G**, базисного набора. Приближение MNDO может с успехом

заменить расчетную процедуру DFT при анализе констант ИСТВ с ядрами тяжелых атомов даже в случае простых радикалов при условии корректного выбора их структурных характеристик. В случае же достаточно сложных парамагнитных систем, когда по техническим или другим причинам использование полумпирического подхода выглядит гораздо более привлекательным, обращение к приближению MNDORU должно, как правило, приводить к вполне удовлетворительным оценкам констант ИСТВ с протонами. При этом, однако, особую осторожность следует проявлять, исследуя σ -электронные анион-радикалы и ароматические свободнорадикальные частицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lunina E.V., Markaryan G.L., Parenago O.O., Fionov A.V.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1993. V. 72. P. 333.
2. *Лунина Е.В.* // *Катализ. Фундаментальные и прикладные исследования* / Под ред. О.А. Петрия и В.В. Лунина. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 262.
3. *Lunina E.V.* // *App. Spectr.* 1996. V. 50. P. 1413.
4. *Kuchеров А.В., Slinkin А.А., Kondratyev D.A. et al.* // *J. Molec. Catal.* 1989. V. 53. P. 293.
5. *Фионов А.В., Лунина Е.В., Паренаго О.О. и др.* // *Журн. физ. химии*. 1997. Т. 71. С. 2167.
6. *Чувьлкин Н.Д., Токмачев А.М., Фионов А.В., Лунина Е.В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1997. С. 1743.
7. *Чувьлкин Н.Д., Токмачев А.М., Фионов А.В., Лунина Е.В.* // Там же. 1998. С. 1081.
8. *Токмачев А.М., Пушкарь Ю.Н., Фионов А.В. и др.* // Там же. 2000. С. 996.
9. *Chuvylkin N.D., Tokmachev A.M., Fionov A.V., Lunina E.V.* // *Mend. Commun.* 1997. P. 191.
10. *Chuvylkin N.D., Tokmachev A.M., Fionov A.V., Lunina E.V.* // *Ibid.* 1998. P. 90.
11. *Чувьлкин Н.Д., Токмачев А.М.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1999. С. 1459.
12. *Chuvylkin N.D., Tokmachev A.M.* // *Mend. Commun.* 1999. P. 183.
13. *Eriksson L.A., Malkina O.L., Malkin V.G., Salahub D.R.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. P. 5066.
14. *Schreckenbach G., Ziegler T.* // *J. Phys. Chem. A*. 1997. V. 101. P. 3388.
15. *Van Lenthe E., Wormer P.E.S., van der Avoird A.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 2488.
16. *O'Malley P.J.* // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 262. P. 797.
17. *Nguyen M.T., Creve S., Eriksson L.A., Vanquickenborne L.G.* // *Mol. Phys.* 1997. V. 91. P. 537.
18. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // *J. Comp. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347.
19. *Gaussian 94, Revision E. 1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.*
20. *Feller D., Davidson E.R.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 80. P. 1006.
21. *Bischof P., Friedrich G.* // *J. Comp. Chem.* 1982. V. 3. P. 486.
22. *Glidewell C.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*. 1983. V. 8. P. 1285.
23. *Чувьлкин Н.Д., Шапин И.Ю., Клочихин В.Л. и др.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*. 1992. Т. 33. С. 307.
24. *Чувьлкин Н.Д., Токмачев А.М.* // *Изв. АН, Сер. хим.* 1999. С. 245.
25. *Жидомиров Г.М., Счастнев П.В., Чувьлкин Н.Д.* *Квантово-химические расчеты магнитно-резонансных параметров*. Новосибирск: Наука, 1978. С. 368.
26. *Чувьлкин Н.Д., Токмачев А.М.* // *Изв. АН, Сер. хим.* В печати.
27. *Chuvylkin N.D., Tokmachev A.M.* // *Mend. Commun.* In press.
28. *Чувьлкин Н.Д., Токмачев А.М.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1999. С. 2242.
29. *Чувьлкин Н.Д., Токмачев А.М.* // Там же. 2000. С. 601.
30. *Vetter R., Kühnel W., Gey E.* // *J. Mol. Struct.* 1982. V. 90. P. 71.
31. *Zhidomirov G.M., Chuvylkin N.D.* // *Theoret. Chim. Acta*. 1973. V. 30. P. 197.
32. *Knight L.B.Jr., Winiski J.M., Miller P. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. P. 4468.
33. *Chipman D.M.* // *Ibid.* 1979. V. 71. P. 761.
34. *Catton C.R., Symons M.C.R., Wardale H.W.* // *J. Chem. Soc. (A)* 1969. P. 2622.
35. *Root K.D.J., Symons M.C.R., Weatherley B.C.* // *Mol. Phys.* 1966. V. 11. P. 161.
36. *Adrian F.J., Kim B.F., Bohandy J.* // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 1804.
37. *Cochran E.L., Adrian F.J., Bowers V.A.* // *Ibid.* 1964. V. 40. P. 213.
38. *Bouma W.J., Poppinger D., Radom L.* // *Isr. J. Chem.* 1983. V. 23. P. 21.
39. *Kasai P.H., Hedaya E., Whippe E.B.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1969. V. 91. P. 4364.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.181.1:54–145

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДНО-ДИОКСАНОВЫХ СМЕСЕЙ
МЕТОДАМИ ПОЗИТРОННОЙ И МЮОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2001 г. В. М. Бяков*, В. И. Графутин*, Т. Н. Мамедов**, Г. Г. Мясищева*,
Ф. Г. Ничипоров*, Г. И. Савельев*, В. Г. Фирсов*, Ю. В. Фунтиков*

* Государственный научный центр Российской Федерации,
"Институт теоретической и экспериментальной физики", Москва

** Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Поступила в редакцию 16.10.2000 г.

Методами позитронной и мюонной спектроскопии исследованы характеристики водно-диоксано-вых смесей. Показана правомерность гипотезы о сложном микрогетерогенном строении данных смесей в различных областях концентрации компонентов.

Проблема строения жидких смесей многократно обсуждалась (например, [1]), но неоднозначные заключения делают оправданным использование других методов, в частности, позитронной и мюонной спектроскопии, для получения более определенных суждений. В настоящей работе мы продемонстрируем возможности позитронной и мюонной спектроскопии для выяснения структуры жидких смесей на примере системы вода–диоксан. Суммарно результаты исследований структуры смесей вода–диоксан по данным колебательной, инфракрасной и рентгеновской спектроскопии [2, 3] сводятся к следующим выводам.

При высоких концентрациях воды ($0.8 < x_w < 1$, x_w – мольная доля) неполярные молекулы диоксана в результате создаваемых ими стерических препятствий уменьшают хаос в водной структуре, увеличивая среднюю энергию водородных связей между молекулами воды. В области $0.2 < x_w < 0.8$ происходит микрорасслаивание смесей. Молекулы воды, стремясь сохранить водородные связи друг с другом, образуют сравнительно крупные (до нескольких сот молекул) самоассоциаты – глобулы с сеткой тетраэдрических водородных связей, т.е. как бы осколки структуры чистой воды. Молекулы диоксана располагаются в промежутках между ними.

Таким образом, достигается разделение (сегрегация) молекул воды и диоксана. При малых содержаниях воды ($0 < x_w < 0.2$) водные глобулы перестают быть стабильными, распадаясь на фрагменты с меньшим числом молекул вплоть до отдельных молекул, точнее, тримеров, в которых молекула воды образует две водородные связи с неэлектролитом. Следует отметить, что изложенная интерпретация результатов не является однозначной (на это указывают и сами авторы работ [2, 3]), а потому развитые там представле-

ния о микрогетерогенном строении смесей не получили достаточного признания.

Высокая чувствительность ядерно-физических характеристик различных состояний позитронов и мюонов в веществе (водородоподобные атомы позитрония Ps и мюония Mu, свободный мюон, квазисвободный и сольватированный позитрон) к его агрегатному состоянию, структуре и химической природе молекул, а также высокая точность и однозначность интерпретации результатов делают эти короткоживущие частицы перспективными зондами для изучения конденсированных сред и происходящих в них процессов [4–8]. В ряде случаев результаты позитронной и мюонной спектроскопии позволяют уловить также особенности строения вещества, которые оказываются недоступными для других методов исследования. В данной работе указанные методы применяются для выяснения строения жидких смесей диоксан–вода и приводятся независимые аргументы в пользу микрогетерогенного характера их структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В проделанных нами экспериментах измерялось временное распределение фотонов, возникающих при аннигиляции позитронов [9]. Аннигиляция позитронов в среде происходит из свободного состояния в ходе столкновения квазисвободных позитронов (e^+) с электронами среды и из связанного состояния, в котором позитрон образует водородоподобный электрон-позитронный атом, позитроний (Ps).

Поскольку приведенная масса позитрония вдвое меньше водородной, его потенциал ионизации также вдвое меньше (6.8 эВ), а боровский радиус вдвое больше (1.06 Å). Так же как и для атомов водорода, в зависимости от взаимной ориентации

спинов электрона и позитрона различают две разновидности атомов позитрония:

1) триплетный или *орто*-позитроний (*o*-Ps) с параллельным направлением спинов, распадающийся на три γ -кванта. Время жизни τ_t^0 свободного атома *o*-Ps в вакууме равно $\tau_t^0 = 1.4 \times 10^{-7}$ с, вероятность I_t образования *o*-Ps составляет 3/4 от суммарной вероятности образования Ps;

2) синглетный или *пара*-позитроний (*p*-Ps) с антипараллельными спинами частиц, распадающийся на два γ -кванта. Время жизни τ_s^0 свободного атома *p*-Ps в вакууме $\tau_s^0 = 1.25 \times 10^{-10}$ с, вероятность I_s образования *p*-Ps составляет 1/4 от суммарной вероятности образования Ps.

В конденсированной фазе время жизни *p*-Ps практически не отличается от вакуумного значения, а время жизни *o*-Ps существенно (\sim в 100 раз) сокращается из-за изменения механизма его аннигиляции. В отличие от вакуума позитрон *орто*-позитрония аннигилирует в соударениях с молекулярными электронами, имеющими спины, направленные противоположно спину позитрона (*pick-off*-аннигиляция). Для большинства чистых жидкостей $\tau_t \approx (1-5) \times 10^{-9}$ с, а время жизни свободных позитронов $\tau_{e^+} \approx (0.3-0.5) \times 10^{-9}$ с.

В наших экспериментах в качестве источника позитронов использовался радиоактивный изотоп ^{22}Na ($T_{1/2} = 2.6$ года) с интенсивностью частиц 1.5 МБк. При помощи двух сцинтилляционных счетчиков регистрировался γ -квант с энергией 1.28 МэВ (старт – начало отсчета времени) перехода $^{22}\text{Na} - e^+ \rightarrow ^{22}\text{Ne} + \gamma$ (1.28 МэВ) и один из γ -квантов с энергией 0.511 МэВ, испущенных при аннигиляции позитрона (стоп – сигнал). Позитрон и ядерный γ -квант (1.28 МэВ) испускаются практически одновременно (с разницей $< 10^{-11}$ с). Таким образом регистрация γ -кванта (1.28 МэВ) служит сигналом попадания позитрона в среду, а γ -квант (0.51 МэВ) свидетельствует о его гибели.

Интервал времени между этими событиями измерялся с помощью системы блоков наносекундной электроники, включающей детекторы нуля во временных каналах и блоки амплитудного анализа, и выводился на многоканальный анализатор импульсов. Разрешающее время аппаратуры (полная ширина на полувысоте пика мгновенных совпадений от ^{60}Co) составляло 0.48 нс, статистика в пике достигала 6000 отсчетов на канал. Наблюдаемый спектр являлся суперпозицией нескольких спектров с различными временами жизни. Обработка спектров на ЭВМ по программе РАТФИТ [9] позволяла определять времена жизни и вероятности различных каналов аннигиляции позитронов (*o*-Ps, *p*-Ps, e^+).

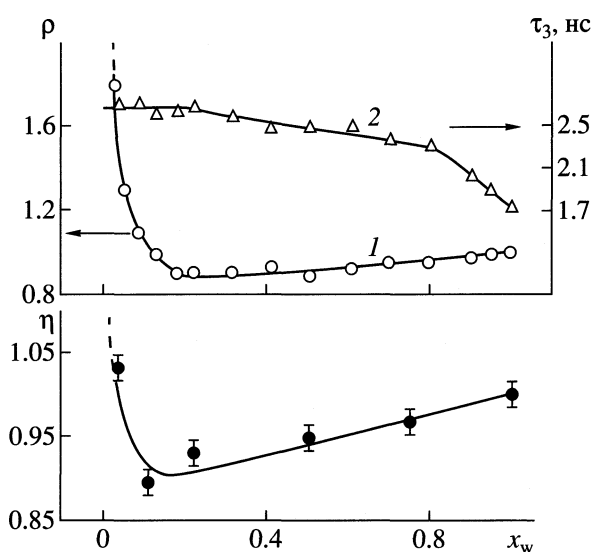


Рис. 1. Зависимости относительной интенсивности образования ρ и времени жизни τ_3 *орто*-позитрония от x_w и параметра η от x_w в смеси диоксан–вода.

Измерения поляризации (степени ориентации спина) мюонов проводились на сепарированном мюонном пучке фазотрона ЛЯП ОИЯИ (г. Дубна) с использованием модифицированной установки, типовая схема которой и методика обработки результатов изложены в работах [10, 11]. В перпендикулярных (относительно первоначального направления спина мюона) магнитных полях по кривым ларморовой прецессии измерялось временное и угловое распределение позитронов μ -распадов, откуда по стандартной процедуре [8] определялись характеристики процесса – поляризация на мюонной частоте P_D (величина $1 - P_D$ отвечает мюониевой стадии процесса, т.е. образованию мюония и протеканию его химических реакций с деполяризацией спина мюона), а также скорость релаксации поляризации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты представлены на рис. 1. Отсутствие данных при $x_w = 0$ обусловлено гигроскопичностью абсолютного (безводного) диоксана, что не дает гарантии поддержания нужного соотношения в течение проведения измерений. В стационарных условиях содержание воды в диоксане достигает 1% (0.56 М) [12, 13]. Конечно, это не влияет на результаты проведенной работы.

Необходимо сразу же отметить, что зависимости относительных параметров (рис. 1) $\rho = I_3/I_3(\text{H}_2\text{O})$ (для позитрония) и $\eta = (1 - P_D)/(1 - P_D)_{\text{H}_2\text{O}}$ (для мюония) носят качественно однотипный характер, что, естественно, является проявлением сходства механизмов их образования. Количествен-

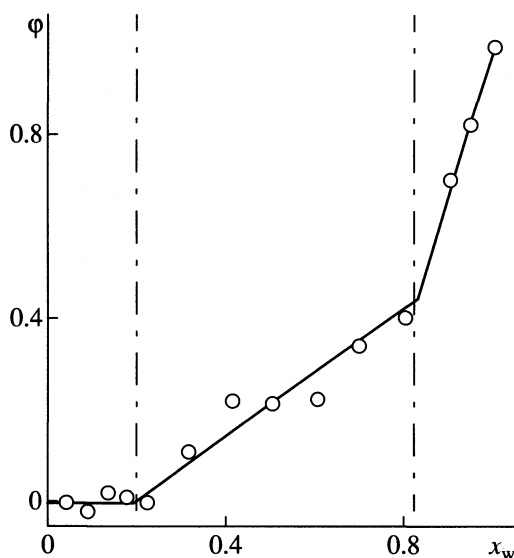
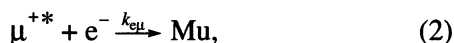


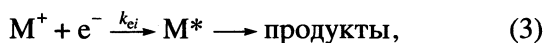
Рис. 2. Зависимость параметра ϕ (5) от x_w в смеси диоксан–вода.

ная сторона вопроса представляет самостоятельный интерес. Ее следует связать с различием распределения электронной плотности в атомах Ps и Mu – в позитронии позитрон и электрон обращаются относительно общего центра масс атома (боровский радиус 1.06 Å), тогда как мюоний имеет центральное ядро (мюон) и является аналогом атома водорода за исключением разницы в массах (боровский радиус мюония 0.532 Å).

Согласно [14] в конденсированной среде позитроний образуется путем рекомбинации затормозившегося позитрона с одним из электронов, образовавшихся на конечном участке позитронного трека, также потерявших энергию, но еще не успевших сольватироваться. Посредством аналогичного рекомбинационного процесса в конце трека мюона происходит и образование мюония, но с той разницей, что мюон не успевает полностью термализоваться [14, 15]:



где e^+ и e^- – термализовавшиеся, но квазисвободные позитрон и электрон, μ^{+*} – “горячий” мюон с кинетической энергией в десятки электрон-вольт. С реакциями (1) и (2) конкурируют другие внутритрековые реакции – ион-электронная рекомбинация (3), а также захват электрона акцептором S (4), если его концентрация достаточно велика:



Рассмотрим время жизни o -Ps в диоксановой и водной фазах и в их смеси. Пусть ϕ – доля o -Ps, образующегося в водной фазе, τ_w и τ_d – времена жизни позитрония в воде и диоксане соответственно. В качестве τ_d принята величина, измеренная в данной работе, ибо малая примесь воды в диоксане, как видно на рис. 1, практически не влияет на τ_d . Тогда среднее время жизни o -Ps в смеси τ_3 можно представить в виде $\tau_3 = \tau_w\phi + \tau_d(1 - \phi)$. Отсюда имеем

$$\phi = (\tau_d - \tau_3) / (\tau_d - \tau_w). \quad (5)$$

Эти данные для ϕ как функции мольной доли x_w водной фазы в поверхностном слое пузырька, образуемого o -Ps в среде, представлены на рис. 2. При $x_w < 0.2$ значение ϕ близко к нулю, несмотря на резкое падение вероятности образования o -Ps в этой же области. Далее до $x_w \approx 0.8$ происходит постепенный рост ϕ , сменяемый при $x_w > 0.8$ крутым подъемом до предельного значения.

Таким образом, в системе диоксан–вода по изменению параметров аннигиляции позитронов естественно выделяются три концентрационные области с границами, близкими к установленным другими методами [2, 3]. Условно их можно определить как раствор мономерных молекул диоксана в воде ($x_w > 0.8$), “крупнодисперсная” эмульсия воды в диоксане ($0.2 < x_w < 0.8$) и “мелкодисперсная” эмульсия воды в диоксане ($x_w < 0.2$).

Рассмотрим физическую картину процессов, которая удовлетворяет полученным результатам.

1. Смесь – мелкодисперсная эмульсия воды в диоксане ($x_w < 0.2$). Вода, содержащаяся в этой области концентраций, в силу своей полярности и наличия водородных связей между молекулами, образует кластеры, аналогично ассоциатам молекул спиртов в углеводородах [16]. Оценка их размеров будет дана ниже. Как известно, одиночная молекула воды характеризуется отрицательным сродством к электрону и потому не может его захватить. Однако кластер, состоящий из нескольких молекул, вследствие кооперативного эффекта обладает уже положительным сродством к электрону [17]. Соответственно, при локализации избыточного электрона в таком кластере возникает гидратированный электрон. Образование отрицательно заряженных кластеров воды $(H_2O)_n^-$, где $n > 2$, в парах воды наблюдалось с помощью молекулярной спектроскопии [17].

Разумеется, крайне маловероятно, что позитрон и электроны, образовавшиеся на конечном участке его трека, будут захвачены одним и тем же кластером. Как правило, это будут разные кластеры. Следовательно, вероятность рекомбинации захваченных водными кластерами электрона и позитрона пренебрежимо мала. Возможна встреча между захваченным водным кластером электроном (позитроном) и квазисвободным по-

зитроном (электроном) из диоксановой фазы. Но при этом взаимодействии образовавшийся позитрониевый пузырек [4, 6] разрушит кластер и ускользнет в диоксановую фазу, поскольку движущейся силой процесса является существенный выигрыш в поверхностной энергии позитрониевого пузырька. В результате атомы позитрония будут существовать лишь в диоксановой фазе и характеризоваться неизменным временем жизни τ_d (рис. 1, $x_w < 0.2$). Напротив, вероятность образования *o*-Ps в этой же области концентраций резко уменьшается до значений $\rho \approx 0.9$, т.е. ниже, чем в чистой воде.

2. Смесь – раствор мономерных молекул диоксана в воде ($x_w > 0.8$). В этом противоположном предельном случае низких концентраций диоксана в воде происходит значительное изменение времени жизни *o*-Ps при весьма слабом изменении вероятности его образования (рис. 1). Объяснение такой особенности состоит в том, что при малых концентрациях диоксана присутствие его молекул слабо сказывается на поведении электрона и позитрона в блобе (конечном участке трека позитрона, содержащем десятки ион-электронных пар), лишь незначительно препятствуя их термализации и рекомбинации. Тем самым обусловлено слабое изменение вероятности выхода *o*-Ps. После образования позитрониевого пузырька поверхностно-активные молекулы диоксана в значительной мере заполняют его поверхность, которая при этом расширяется из-за уменьшения поверхностного натяжения. Соответственно, возрастает τ_3 при изменении x_w от 1 до 0.8.

3. Смесь – крупнодисперсная эмульсия воды в диоксане ($0.2 < x_w < 0.8$). При соизмеримых содержаниях воды и диоксана происходит их расслаивание, сосуществование микрогетерогенных фаз – крупных глобул воды и микрообластей диоксана между ними [2, 3]. Целесообразно сопоставить результаты позитронной спектроскопии и данные из инфракрасных и рентгеновских спектров водно-диоксановой смеси. Характер роста ϕ в области $x_w = 0.2-0.8$ (рис. 2) указывает на то, что образовавшиеся в водных глобулах пузырьки *o*-Ps способны ускользать в диоксановую фазу. Если значительная часть пузырьков достигает поверхности глобулы за время жизни позитрония, то радиус R_g глобулы должен быть соизмерим с диффузионным смещением позитрониевого пузырька: $R_g \sim (D_{Ps}\tau_3)^{1/2}$, где коэффициент диффузии пузырька $D_{Ps} \approx 10^{-5}$ см²/с. Используя полученные значения τ_3 , находим $R_g \approx 15-16$ Å и число молекул воды в глобуле $n_g = 500-600$, что согласуется с оценкой, приведенной в [3].

Подчеркнем, что следующие из наших данных выводы, сходные в общих чертах с результатами работ [2, 3] вносят уточнения в предложенную их авторами картину. Во-первых, при $x_w > 0.8$ моле-

кулы диоксана в основном находятся в форменомеров. В противном случае нельзя объяснить, почему доля ϕ *o*-Ps, образующегося в водной фазе, снижается почти в 2.5 раза при уменьшении x_w от 1 до 0.8 (рис. 2).

Во-вторых, уточнения касаются области малых концентраций воды, где результаты колебательной и рентгеновской спектроскопии наименее надежны. Резкий спад ρ и η (рис. 1) в одной и той же области концентраций воды (до $x_w \sim 0.15$) может быть объяснен захватом главным образом электронов, но не позитронов или мюонов, малыми водными кластерами из нескольких молекул. Это означает, что основная часть молекул воды собрана в кластеры, а концентрация одиночных молекул (тримеров) мала.

Проведем приближенную оценку числа молекул воды v_{cl} в малом кластере. В рассматриваемой области для отношения вероятности образования *o*-Ps в диоксане (I_D) к вероятности образования *o*-Ps (I) в присутствии кластеров воды с концентрацией c_{cl} можем записать [14]:

$$I_D/I = 1 + B_{cl}c_{cl}, \quad (6)$$

где коэффициент B_{cl} тождественно определяется выражением

$$B_{cl} \equiv \frac{k_{eS}}{k_{ei}n_0/V_0}. \quad (7)$$

Здесь k_{ei} – константа скорости реакции ион-электронной рекомбинации (3), k_{eS} – константа скорости реакции захвата электронов акцептором (4), роль которого выполняют кластеры воды, n_0 – начальное число ион-электронных пар в треке позитрона объемом V_0 . Выбрав для определенности концентрацию воды $c_{H_2O} = 2$ М ($x_w = 0.15$), имеем $c_{cl} = c_{H_2O}/v_{cl} = 2/v_{cl}$. Из экспериментальных данных (рис. 1) получаем

$$1.51 = 1 + B_{cl} \times 2/v_{cl}, \quad (8)$$

т.е.

$$\frac{B_{cl}}{v_{cl}} = 0.255 \text{ М}^{-1} = \frac{k_{eS}}{k_{ei}n_0/V_0v_{cl}}. \quad (9)$$

Реакции захвата электронов водными кластерами и ион-электронной рекомбинации контролируются подвижностью реагентов, фактически электронов, ибо их коэффициент диффузии существенно превосходит аналогичную величину для катион-радикалов и, тем более, для водных кластеров. Тогда

$$k_{eS}/k_{ei} \approx r_{H_2O}v_{cl}^{1/3}/r_{ei}, \quad (10)$$

где $r_{H_2O} = 1.93$ Å – радиус сферы, приходящейся на одну молекулу воды, r_{ei} – радиус реакции рекомби-

нации электрон–дырка в позитронном блобе в диоксиде. Начальная концентрация ион–электронных пар по порядку величины равна $n_0/V_0 \sim 0.1$ М, как и в других неполярных жидкостях [14]. При этой концентрации дебаевский радиус существенно меньше среднего расстояния между зарядами ($\cong 20$ Å), поэтому в качестве r_{ei} естественно принять эту величину. Подставляя в (9) и (10) числовые значения параметров, получаем оценку среднего числа молекул воды в малом кластере $\nu_{cl} \approx 8$. Ясно, что образование позитрониевого пузырька в таком кластере невозможно – он ускользает в диоксидную фазу. В этом и состоит причина постоянства τ_3 в области $x_w < 0.2$ при резком уменьшении вероятности образования позитрония.

В заключение отметим, что современные ядерно–физические методы позитронной и мюонной спектроскопии перспективны для изучения структуры жидких сред и кластеризации молекул в растворах. Данная работа является одним из первых примеров такого рода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976. 296 с.
2. Gorbunov B.Z., Naberukhin Yu.I. // J. Molec. Structure. 1972. V. 14. № 1. С. 113.
3. Горбунов Б.З., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. № 5. С. 816.
4. Mogensen O.E. Positron Annihilation in Chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 268 p.
5. Byakov V.M., Grafutin V.I. // Radiat. Phys. Chem. 1986. V. 28. P. 1.
6. Byakov V.M., Grafutin V.I., Ilyukhina O.V. // Chem. Papers. 1996. V. 50(2). P. 45.
7. Walker D.C. Muon and Muonium Chemistry. Cambridge: Univ. Press, 1983. 180 p.
8. Смилга В.П., Белоусов Ю.М. Мюонный метод исследования вещества. М.: Наука, 1991. 344 с.
9. Positron and Positronium Chemistry / Ed. by D.M. Schrader, Y.C. Jean. Amsterdam, Elsevier, 1988.
10. Минайчев Е.В., Мяснищева Г.Г., Обухов Ю.В. и др. // ЖЭТФ. 1969. Т. 57. № 2(8). С. 421.
11. Бяков В.М., Илюхина О.В., Кудинов В.И. и др. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 3. С. 230.
12. Hentz R.R., Mellows F.W., Sherman W.V. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 10. P. 3365.
13. Hentz R.R., Sherman W.V. // Ibid. 1968. V. 72. № 7. P. 2635.
14. Byakov V.M., Stepanov S.V. // J. Radioanal. and Nucl. Chemistry. 1996. V. 210. № 2. P. 371.
15. Byakov V.M., Firsov V.G. // Radiat. Phys. Chem. 1986. V. 28. № 1. P. 91.
16. Бяков В.М., Бугаенко В.Л., Графутин В.И. и др. // Химия высоких энергий. 1978. Т. 12. № 5. С. 412.
17. Haberland H., Langosh H., Schindler H.G., Worsnop D.R. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 17. P. 3903.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 541.6

**ОБРАТНАЯ СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАДАЧА
И ЭФФЕКТИВНОЕ СИЛОВОЕ ПОЛЕ МОЛЕКУЛ**

© 2001 г. Ю. А. Пентин, Г. М. Курамшина

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

Поступила в редакцию 13.12.2000 г.

Дан краткий обзор новых подходов к постановке и решению нелинейных обратных задач, возникающих при обработке экспериментальных данных колебательной спектроскопии.

Спектральное исследование, как почти всякий физический структурный эксперимент, его ход, цели и результаты можно представить общей схемой, показанной на рисунке. Фактически сначала решается прямая экспериментальная задача физического метода, т.е. регистрируется проявление U (спектр или дифракционная картина и т.п.). Далее, если известна теория взаимодействия между объектом Z и инициатором I и построена разумная параметрическая модель рассматриваемого явления, т.е. известен оператор A , то можно решить прямую математическую задачу, т.е. получить теоретические величины проявления U . Наиболее важным для исследователя является задача определения из экспериментальных проявлений U некоторых свойств (силового поля, структуры и т.п.) объекта Z , фактически некоторых параметров, моделирующих объект. Таким образом, всегда возникает необходимость решения обратных задач. Напомним некоторые математические детали и определения.

**КОРРЕКТНО И НЕКОРРЕКТНО
ПОСТАВЛЕННЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ
ЗАДАЧИ**

Задача

$$Az = u \quad (1)$$

(где z и u – элементы нормированных пространств Z и U (u – набор экспериментальных данных, z – набор определяемых свойств объекта), A – оператор, устанавливающий соответствие между z и u) называется корректно поставленной, если выполняются следующие три условия [1]: 1) задача является разрешимой для любого u из U , 2) решение задачи (1) является единственным, 3) решение задачи является устойчивым по отношению к малым возмущениям u , т.е. небольшим возмущениям u соответствуют малые изменения z . В этом случае можно записать $z = A^{-1}u$ (вместо $z = Ru$) и определить обратный оператор ($R = A^{-1}$). В противном случае задача является некорректно по-

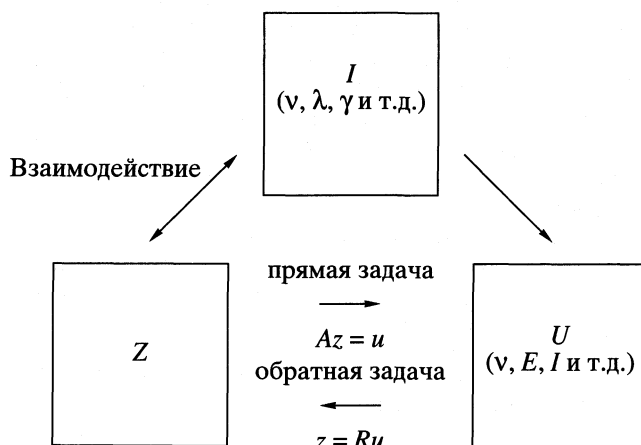
ставленной. Очень многие физические задачи в математическом смысле (математические задачи, возникающие при обработке физического эксперимента) принадлежат к некорректно поставленным задачам.

ЗАДАЧИ ТЕОРИИ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

Прямые и обратные задачи. Основное уравнение анализа нормальных координат (Г. Герцберг, Е.Б. Вильсон, М.А. Ельяшевич)

$$GFL = LA \quad (2)$$

позволяет решить: а) прямую задачу определения частот нормальных колебаний (диагональной матрицы Λ , состоящей из квадратов частот колебаний) и их форм (вектор амплитуд L) по известной матрице кинематических коэффициентов G и заданной матрице силовых постоянных F ; б) обратную задачу определения силового поля (матрицы силовых постоянных F), которая, очевидно, явля-



Общая схема спектрального исследования; I – инициатор (излучение, рентген, потоки частиц, поля и т.д.), Z – объект – модель (геометрия, масса, электрические параметры и т.д.), U – проявление – теоретическое описание.

ется некорректно поставленной. В наиболее общей форме соответствующие колебательные задачи могут быть суммированы в виде одного операторного уравнения:

$$A_h F = \Lambda_\delta, \quad (3)$$

где Λ_δ представляет набор всех экспериментальных данных (квадраты частот колебаний изотопомеров, среднеквадратичные амплитуды колебаний, кориолисовы постоянные и другие доступные данные), которые связаны с элементами матрицы F (δ – известная ошибка экспериментальных данных); A_h – нелинейный оператор (h – ошибка задания оператора), который ставит в соответствие матрице F вектор Λ_δ . Для задачи (3) могут не выполняться все три условия корректности по Адамару [2, 3]. В частности, очевидно, что задача построения силового поля для одной молекулы, даже в приближении валентно-силового поля (диагональной матрицы F) имеет неединственное решение, а включение данных по изотопомерам может привести к несовместности рассматриваемой задачи (т.е. отсутствию решения вообще). Непонимание этой ситуации и применение для расчета силовых постоянных традиционных численных методов (например, метода наименьших квадратов) могут приводить к заведомо неверным результатам.

Применение метода регуляризации. Создание теории некорректно поставленных задач [1] (А.Н. Тихонов и его школа) привело к развитию новых эффективных устойчивых методов решения задач этого класса, основанных на понятии регуляризирующего оператора (алгоритма) и позволило нам предложить *принципиально новую постановку задачи отыскания параметров молекулярного силового поля* по всем имеющимся экспериментальным данным и результатам квантово-механических расчетов с учетом известных априорных ограничений на силовые постоянные. Сущность этого подхода в том, что мы предлагаем по экспериментальным данным с известными погрешностями отыскивать устойчивыми методами приближения к так называемому *нормальному псевдорешению*, т.е. матрицу F , ближайшую по норме к заданной матрице силовых постоянных и удовлетворяющую множеству априорных ограничений и экспериментальным данным с учетом возможной несовместности задачи.

В работах [2,3] эти новые численные методы мы применили к решению обратной колебательной задачи (3), один из предложенных регуляризирующих алгоритмов расчета силового поля молекулы основан, например, на минимизации функционала Тихонова:

$$M^\alpha[F] = \|A_h F - \Lambda_\delta\|^2 + \alpha \|F - F^0\|^2, \quad (4)$$

где α – параметр регуляризации, выбираемый в процессе минимизации по обобщенному принципу невязки [1]. Второй член в (4) называется стабилизатором функционала, F^0 – заданная априори матрица силовых постоянных, при выборе которой могут приниматься во внимание некоторые, в общем, различные модельные предположения (например, использоваться диагональные элементы, оцененные из известных фундаментальных частот колебаний, или переноситься некоторые силовые постоянные, рассчитанные ранее и т.д.). Минимизация $M^\alpha[F]$ осуществляется на заданном множестве априорных ограничений D , находится так называемое нормальное решение F^α (или нормальное псевдорешение, если задача несовместна), которое воспроизводит экспериментальные данные в пределах заданной погрешности δ с учетом возможной несовместности и является ближайшей (в смысле выбранной метрики) к матрице F^0 . Множество априорных ограничений D может быть сформулировано в виде различных ограничений на величины силовых постоянных (некоторые силовые постоянные $f_{ij} = 0$, $n_{ij} \leq f_{ij} \leq m_{ij}$; $f_{ij} = f_{kl}$ и т.д.). Также возможен и полезен в ряде случаев совместный расчет силового поля для ряда родственных молекул [2].

Численные устойчивые алгоритмы, используемые в наших подходах, позволяют проводить минимизацию в любой выбранной системе координат, включая декартовы, зависимые естественные или координаты симметрии. Рассчитанные силовые постоянные могут быть также преобразованы в координаты локальной симметрии или независимые внутренние координаты.

Концепция регуляризованного квантово-механического силового поля. Быстрый прогресс квантово-механических расчетов гармонических силовых полей на различных уровнях теории (в приближении Хартри–Фока (HF) с учетом корреляции электронов в рамках теории возмущений Меллера–Плесета второго порядка (MP2) или с использованием теории функционала плотности (DFT) [4]) сделал возможным более аккуратную интерпретацию колебательных спектров. Предложенный подход был применен нами для расчета молекулярных силовых полей при совместной обработке экспериментальных и квантово-механических данных [2, 3, 5], при этом возникла *концепция регуляризованного квантово-механического силового поля* (РКМСП) и сформулированы *новые постановки обратных задач*. Квантово-механические результаты используются в регуляризирующей процедуре путем включения теоретической матрицы силовых постоянных F^0 в функционал (4). Таким образом, получаемое решение является ближайшим по норме к квантово-механическому силовому полю, воспроизводя экспериментальные частоты в пределах заданной погрешности (в случае нахождения нормального решения)

или наилучшим образом приближая экспериментальные частоты (нормальное псевдорешение). Также предложена регуляризирующая процедура для расчета эмпирических масштабирующих поправок квантово-механической матрицы F [2]. Масштабирующие множители Пулаи [6] могут рассматриваться как априорные ограничения на величины силовых постоянных, входящих во множество D , имеющего в этом случае вид:

$$D = \{F: F = BF^0B\}, \quad (5)$$

где B представляет собой диагональную (с неотрицательными элементами) матрицу масштабирующих множителей [7, 8]. К множеству ограничений D и в этом случае могут относиться все указанные выше соображения о виде матрицы F (например, равенство нулю ряда постоянных, ограничения на величины масштабирующих множителей и т.п.). Однако совершенно очевидно, что введение априорных ограничений, предложенных Пулаи, не позволяет сделать задачу отыскания силового поля корректной. К сожалению, это не понимают многие авторы (см., например, [9]). Так, ясно, что при рассмотрении задачи даже для одной молекулы введение подобных ограничений не приводит к возможности выделения единственного решения. Тем не менее использование матрицы Пулаи может быть рассмотрено как частный случай предложенного нами общего подхода, т.е. и в этой модели можно применить регуляризующие алгоритмы для отыскания приближений к нормальному псевдорешению на множестве ограничений вида (5). Очевиден и не требует специального обсуждения факт, что при замене матрицы силовых постоянных общего вида (в рамках той или иной модели гармонического силового поля) на матрицу специального вида, например, матрицу Пулаи (5), суть обратной задачи (в данном случае определения по набору экспериментальных данных неотрицательных коэффициентов B) и ее математические свойства не меняются. Эта задача точно так же, как и обратная колебательная задача в стандартном виде, является некорректно поставленной, а следовательно, требует для своего решения специальных (устойчивых) алгоритмов.

Что означает эффективное силовое поле молекул? Необходимо подчеркнуть, что в предложенной нами строгой и общей постановке задачи с применением устойчивых численных методов можно получить РКМСП, которое представляет собой некоторый род эффективного силового поля. Разумеется, это поле не является истинным или точным силовым полем, а представляет собой результат рассматриваемой нами математической модели. Тем не менее данная математическая модель в настоящее время общепринята [10], а в рамках предложенной нами весьма общей постановки она допускает и дальнейшее развитие,

например, для отыскания также и геометрических параметров [11], учета колебаний большой амплитуды [12] и другие возможные обобщения, приводящие к изменениям оператора A , набора отыскиваемых параметров F , набора экспериментальных данных Λ и множества априорных ограничений D .

Главная цель усилий при решении обратной спектральной задачи – аккумулировать некоторые эффективные величины силовых постоянных, которые являются переносимыми в широком ряду родственных соединений, причем критерием переносимости является прежде всего совпадение экспериментальных и рассчитанных частот колебаний. Эффективное силовое поле также позволяет предсказать некоторые ненаблюдаемые фундаментальные частоты или даже неизвестные ИК- и КР-спектры неисследованных соединений, что и определяет значение метода. Применение теории регуляризации перспективно для анализа и решения задачи об интенсивностях ИК-полос, включая обратную задачу построения системы электрооптических параметров.

КОНКРЕТНЫЕ ПРИМЕРЫ

В качестве примера рассмотрим молекулу 1,1,1-трифтор-3,3,3-трихлорпропана (альтернативного фреона) из ряда смешанных фторхлорзамещенных соединений, исследованных в нашей лаборатории в последние 30 лет экспериментальными и теоретическими методами. Для данной молекулы нами проведены неэмпирические расчеты на уровне HF/6-31G* и квантово-механические расчеты с использованием функционала плотности на уровне B3LYP/6-31G* [13], оптимизированы геометрические структуры и рассчитаны гармонические силовые поля с использованием пакета GAUSSIAN 94 [14] на компьютерах IBM RS/6000-580 Химического факультета Университета Висконсин–Мэдисон. Равновесная оптимизированная структура CF₃CH₂CCl₃ относится к точечной группе симметрии C_s, рассчитанные параметры представлены в табл. 1. К сожалению, для данной молекулы отсутствуют экспериментальные данные о структуре, однако, можно сравнить параметры группы CX₃ (X = F, Cl) с соответствующими теоретическими данными для *транс*-конформеров молекул CF₃CH₂CH₂Cl и CCl₃CH₂Cl [15]. Видно, что “внутренние” структурные параметры (длины связей R(C–X) и валентные углы CXX) для групп CX₃ (X = F, Cl) достаточно близки, однако, для фрагмента C–CH₂–C в CF₃CH₂CCl₃ характерно существенное увеличение угла CCC. Теоретические частоты, полученные на уровне HF/6-31G*, существенно завышены по сравнению с экспериментальными. Результаты, полученные при учете корреляции электронов с использова-

Таблица 1. Сравнение оптимизированных геометрических параметров молекул $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$ и *транс*-конформеров $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (длины связей, Å; валентные углы, град)

Параметр	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$		$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$		$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	
	I	II	I	II	I	II
Длина связей						
C1–C2	1.519	1.528	1.508	1.516	1.525	1.528
C2–C3	1.534	1.536	1.522	1.526	1.533	1.534
C1–F _s	1.325	1.353	1.321	1.347		
C1–F	1.317	1.343	1.325	1.353		
C2–H	1.081	1.093	1.078	1.094	1.077	1.094
C2–H	1.081	1.093	1.078	1.091	1.077	1.090
C3–Cl _s	1.784	1.814			1.777	1.805
C3–Cl	1.772	1.797			1.778	1.806
Углы						
C–C–C	119.72	119.48	111.71	111.60	114.60	114.56
C–C–F _s	107.29	107.40	111.01	111.20		
C–C–F	113.36	113.13	111.74	111.50		
C1–C2–H	106.66	106.84	107.80	110.59	109.75	109.87
C2–C3–H	107.63	107.63	111.56	111.56	107.28	107.50
C–C–Cl _s	106.35	106.58			108.36	108.77
C–C–Cl	112.05	111.92			110.99	110.86
H–C2–Cl–F _s	57.67	57.66	58.28	58.27		
H–C2–Cl–Cl _s	58.14	58.06			57.88	57.96

Обозначения: I – HF/6-31G*, II – V3LYP/6-31G*; индекс "s" обозначает плоскость симметрии.

нием трехпараметрического функционала Бекке–Ли–Янг–Парра (V3LYP/6-31*G) вполне удовлетворительно описывают наблюдаемый спектр и в принципе могут использоваться для отнесения частот колебаний без какой-либо коррекции с учетом ангармоничности реального спектра.

В табл. 2 экспериментальные частоты $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$ [16] сопоставлены с полученными для уровней HF/6-31-G* и V3LYP/6-31G*, а также с предсказанными тремя расчетами (I–III) колебательными частотами $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$ в рамках двух разных моделей. Первая модель имитирует эмпирический подход и в расчете использованы матрицы F , составленные из силовых постоянных *транс*-конформеров молекул $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, полученных в рамках общего гармонического силового поля в приближении РКМСП для двух (HF/6-31G* и V3LYP/6-31G*) теоретических уровней (расчеты I и II соответственно). Силовые постоянные для центрального фрагмента –CH₂– перенесены из матрицы F^{α} молекулы $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Во второй модели теоретическая (полученная на уровне HF/6-31G*) матрица силовых постоянных $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$ скорректирована с использованием регуляризованных масштабирован-

ных множителей (для уровня HF/6-31G*) *транс*-конформеров $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (расчет III).

Все эмпирические расчеты, в целом, позволяют провести корректное отнесение частот колебаний $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$. Лучшее соответствие с экспериментальными частотами наблюдается при использовании матрицы F , составленной из регуляризованных V3LYP силовых постоянных исходных молекул (расчет II). Известно, что расчет на уровне Хартри–Фока обычно неудовлетворительно воспроизводит геометрию и частоты колебаний смешанных фторхлорзамещенных соединений [17]. Соответственно регуляризованные силовые постоянные и масштабированные множители для $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, полученные для уровня HF/6-31G*, также несут в себе неточности теоретического расчета.

Квантово-механические результаты свидетельствуют о близости силовых постоянных групп CF_3 и CCl_3 в ряду трех рассмотренных соединений, а регуляризованные силовые постоянные для этих групп, перенесенные из молекул $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, позволяют получить вполне адекватное описание экспериментального спектра

Таблица 2. Наблюдаемые [9] и рассчитанные частоты колебаний $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$ (ν, cm^{-1})

<i>i</i>	Симметрия	Отнесение	ИК			КР		Частоты		I	II	III
			Г.	Ж.	ТВ.	Ж.	ТВ.	HF/6-31G*	V3LYP/6-31G*			
1	A''	$\nu(\text{CH})$		2995 сл.	2995	3006(6), дп		3334	3159(0.01)	2993	2992	3031
2	A''	$\nu(\text{CH})$		2957 сл. 1482 о.сл.	2958 1483	2965(10), п		3277	3106(0.13)	2950	2955	2979
3	A'	$\text{sc}(\text{CH}_2)$	1430	1442 сл.	1450	1425(7)	1420	1609	1467(7.08)	1420	1426	1406
4	A'	$\omega(\text{CH}_2)$	1380	1379 ср.	1385	1379(1), п		1574	1418(68.22)	1384	1373	1360
5	A''	$\text{tw}(\text{CH}_2)$	1338	1338 сл.	1338			1492	1355(61.59)	1307	1308	1270
6	A'	$\nu(\text{CF})$	1272	1265 с.	1259	1265, п		1438	1290(211.65)	1275	1265	1245
				1230 сл.	1227		1225					
7	A''	$\nu(\text{CF})$	1160	1150 о.с.	1150	1157(8), дп	1148	1333	1199(222.43)	1166	1161	1159
8	A'	$\nu(\text{CF})$			1122			1331	1187(246.26)	1161	1152	1121
9	A'	$\nu(\text{CC})$	1079	1070 ср.	1076	1075(5), п	1065	1178	1078(13.77)	1073	1077	1066
				1020 сл.								
10	A''	$\rho(\text{CH}_2)$	948	942 сл.	950	944(2), дп	950	1075	973(0.85)	955	950	923
11	A'	$\nu(\text{CC})$	863	859 ср.	858	860(20), п	852	956	862(4.76)	889	874	852
12	A'	$\nu(\text{CCl})$	792	789 с.	792	794(18)	793	879	772(66.96)	787	792	767
					772							
13	A''	$\nu(\text{CCl})$	726	723 о.с.	721	729(29), дп	724	831	709(120.85)	715	724	702
			697	694 ср.	698							

Таблица 2. Окончание

i	Симметрия	Отнесение	ИК			КР		Частоты		I	II	III
			г.	ж.	тв.	ж.	тв.	HF/6-31G*	V3LYP/6-31G*			
14	A'	$\nu(\text{CCl})$	657	652 о.с.	652	657(9) п	652	721	640(86.48)	646	662	641
15	A'	$\delta(\text{CF}_3)$	630	624 с.	621	630(33), п	628	680	620(32.38)	589	620	606
16	A''	$\delta(\text{CF}_3)$	541	537 ср.	542		540	587	534 (2.78)	548	555	540
17	A'	$\delta(\text{CF}_3)$	518	519 ср.	520	524(21), п	520	561	509(6.94)	524	525	517
18	A'	$\delta(\text{CCl}_3)$		392 с.		400(100), п	400	434	398(2.01)	406	408	400
19	A''	$\rho(\text{CF}_3)$		330 сл.				426	393(0.80)	382	393	381
20	A''	$\delta(\text{CCl}_3)_{\text{as}}$		300 сл.		303(51), длп	302	328	300(0.05)	324	311	296
21	A'	$\delta(\text{CCl}_3)_{\text{s}}$						324	295(0.36)	303	303	294
22	A'	$\rho(\text{CF}_3)$		268 ср.		272(17), длп	272	288	265(1.06)	270	276	265
23	A'	$\rho(\text{CCl}_3)$		216 ср.		220(62), п	222	235	215(0.23)	248	239	221
24	A''	$\rho(\text{CCl}_3)$		176 сл.				234	213(0.53)	209	215	217
25	A'	$\gamma(\text{CCC})$		142 сл.		145(10), п		153	144(1.03)	124	129	146
26	A''	$\tau(\text{CCl}_3)$		114 сл.		90		134	128(0.92)	74	84	128
27	A''	$\tau(\text{CF}_3)$				59		10	19(0.02)	44	(42)	(11)

Примечание. Для КР-спектров в скобках приведены относительные интенсивности, п – поляризованная линия КР, длп – деполаризованная линия КР, длп – деполаризованная линия КР, длп – деполаризованная линия КР. Для данных V3LYP/6-31G* в скобках приведены теоретические интенсивности ИК полос, км/моль [14]. Расчеты I и II – с матрицей F, составленной из РКМСП (HF/6-31G* и V3LYP/6-31G* соответственно) транс-CF₃CH₂Cl и CCl₃CF₂CH₂Cl; III – с масштабированной HF/6-31G* матрицей; использованы следующие масштабированные факторы: для CC-0.764, 0.846; CF-0.604(s), 0.690; CCl-0.805(s), 0.668; CCF-0.775(s), 0.888; FCF-0.872(s), 0.933; CCCl-0.829(s), 0.870; CCC-0.990; C1CCl-0.829(s), 0.974; C1CCl-0.889(s), 0.933; CCCl-0.889(s), 0.974; C1CCl-0.829(s), 0.870; CCC-0.990; C1C2H-0.775; C1C2H-0.669; C3C2H-0.775; HCN-0.770; $\tau(\text{CF}_3)$ -0.944; $\tau(\text{CCl}_3)$ -1.000; индекс (s) обозначает плоскость симметрии.

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$ в области соответствующих групповых частот. При этом результаты расчета II, воспроизводящие экспериментальные частоты колебаний в пределах погрешности, включающей ошибки измерения и ошибки гармонической модели, сопоставимы по этому критерию с данными квантово-механического расчета методом V3LYP/6-31G*. Можно ожидать некоторых расхождений в экспериментальных и рассчитанных частотах для группы $-\text{CH}_2$ и угла CCC в связи с тем, что в рассматриваемой молекуле геометрические параметры для данных фрагментов, как указывалось выше, отличны от подобных величин в молекулах $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (см. табл. 1). Очевидная трудность при анализе нормальных колебаний многоатомной молекулы с использованием синтезированной матрицы силловых постоянных – учет не только первого окружения, но и более дальних взаимодействий, а также сшивка отдельных фрагментов матрицы. В этом случае неопределимую помощь могут оказать квантово-механические расчеты аналогичных систем, позволяющие предсказать возможный вид матрицы F для отдельных молекулярных фрагментов.

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за частичную финансовую поддержку работы (код проекта № 98-03-33166).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tikhonov A.N., Leonov A.S., Yagola A.G.* Nonlinear Ill-posed Problems. L.: Chapman and Hall, 1998.
2. *Yagola A.G., Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Pentin Yu.A.* Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy. Zeist: VSP, 1999.
3. *Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Yagola A.G.* // *Surv. Math. Ind.* 1998. V. 8. P. 63.
4. *Foresman J.B., Frisch A.E.* Exploring chemistry with electronic structure methods. Pittsburgh: Gaussian Inc., 1993.
5. *Kuramshina G.M., Weinhold F., Kochikov I.V. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. P. 1414.
6. *Pulay P., Fogarasi G., Pongor G. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 7037.
7. *Курамышина Г.М., Ягола А.Г.* // *Журн. структур. химии.* 1997. Т. 38. № 2. С. 221.
8. *Kuramshina G.M., Weinhold F.* // *J. Mol. Struct.* 1997. V. 410–411. P. 457.
9. *Панченко Ю.Н.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1996. № 4. С. 800.
10. *Gribov L.A., Orville-Thomas W.J.* Theory and methods of calculation of molecular spectra. Chichester: Wiley, 1988.
11. *Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Kuramshina G.M. et al.* // *J. Mol. Struct.* 1998. V. 445. P. 243.
12. *Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Spiridonov V.P. et al.* // *Ibid.* 1999. V. 485–486. P. 421.
13. *Bekke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. P. 2155.
14. Gaussian 94. Revision D. 4 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Pittsburgh: Gaussian Inc., PA, 1995.
15. *Kuramshina G.M., Pentin Yu.A.* // *J. Mol. Struct.* 1999. V. 480–481. P. 161.
16. *Курамышина Г.М., Матвеев В.К., Панченко Ю.Н. и др.* // *Журн. физ. химии.* 1978. Т. 52. № 1. С. 75.
17. *Sakka T., Ogata Y., Iwasaki H.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 10697.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.621.1:542.971.3

ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА ПОРИСТОМ НИКЕЛЕ ИЗ СМЕСЕЙ МЕТАНОЛ–ВОДА

© 2001 г. М. В. Лукин, А. В. Барбов, М. В. Улитин

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 22.03.2000 г.

Экспериментально определены теплоты адсорбции водорода на пористом никеле из бинарных растворителей метанол–вода в широком интервале степеней заполнения. Показано, что состав растворителя определял характер зависимости теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности адсорбентом, обусловленный количественным перераспределением индивидуальных форм адсорбированного водорода в поверхностном слое катализатора. Обсуждены причины влияния состава бинарных растворителей алифатический спирт–вода на закономерности процесса адсорбции водорода при изменении структуры и кислотно-основных свойств среды.

Известно, что природа и состав растворителя оказывают существенное влияние на состояния водорода, адсорбированного на поверхности металлов и катализаторов гидрогенизации [1, 2]. Под действием растворителя становятся возможными процессы, связанные со смещением равновесий между индивидуальными формами адсорбированного водорода, а также изменяются энергии связи адсорбата с активными центрами поверхности [2, 3]. Данные эффекты определяют термодинамические закономерности процесса адсорбции водорода из водных и неводных растворов.

В работах [3–6] проведено термохимическое исследование закономерностей процесса адсорбции водорода на пористом никелевом катализаторе из водных растворов с различными рН, индивидуальных неводных растворителей, бинарных растворителей 2-пропанол–вода и этанол–вода различного состава. Цель настоящей работы – экспериментальное определение теплот адсорбции водорода на пористом никеле из бинарных растворителей метанол–вода и обсуждение основных причин влияния состава бинарных растворителей алифатический спирт–вода на термодинамические закономерности процесса адсорбции водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения термохимических характеристик процесса адсорбции водорода на пористом никеле использовали адсорбционно-калориметрический метод [3, 4]. Согласно данному методу, экспериментальная задача определения величин и теплот адсорбции водорода на металлах из растворов заключается в измерении тепловых эффектов реакций жидкофазной гидрогенизации органического реагента водородом из газовой

фазы и водородом, адсорбированным на поверхности катализатора, а также количеств реагента, вступившего во взаимодействие с адсорбированным водородом.

Исследования проводили на калориметре с изотермической оболочкой, предназначенном для измерения тепловых эффектов жидкофазных гетерогенно-каталитических процессов [4]. Методики определения теплот гидрогенизации органического реагента водородом из газовой фазы $\Delta_{\text{г}}H(\text{R})$ и водородом, адсорбированным на поверхности катализатора $\Delta_{\text{га}}H(\text{R})$, описаны в работах [3, 4]. Из данных эксперимента по количеству вступившего в реакцию реагента в отдельном опыте рассчитывали величины адсорбции водорода, а по значениям $\Delta_{\text{г}}H(\text{R})$ и $\Delta_{\text{га}}H(\text{R})$ – теплоты адсорбции при различных количествах адсорбированного вещества. По общему количеству прореагировавшего реагента определяли максимальную адсорбцию водорода в данном растворителе $a_{\text{H}_2}^{\text{м}}$, которую в дальнейшем использовали в расчете степеней заполнения поверхности θ_{H_2} . По физическому смыслу значения $a_{\text{H}_2}^{\text{м}}$ соответствовали “общему содержанию водорода в катализаторе” [1, 7]. Из зависимостей теплот адсорбции водорода от степени заполнения, обработанных сглаживающей и интерполирующей сплайн-функцией, получали функции распределения количества адсорбированного водорода по теплотам адсорбции $F[\Delta_{\text{г}}H(\text{H}_2)]$. Все опыты проводили при 303 К.

Пористый никель, использованный для проведения исследования, получали предварительной обработкой активного скелетного никелевого катализатора с радиусом частиц 4.8 мкм пероксидом водорода в щелочных растворах [8]. Обработку проводили с целью удаления реакционноспособ-

ного остаточного алюминия скелетного никеля, который оказывал влияние на результаты определения величин и теплот адсорбции водорода [8, 9]. Активный пористый никель, полученный по данной методике, имел удельную поверхность $89 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г Ni}$, пористость $0.5 \pm 0.05 \text{ см}^3/\text{см}^3$ и не содержал алюминия, способного взаимодействовать с органическими соединениями.

В качестве органического соединения для определения теплот реакций жидкофазной гидрогенизации $\Delta_{\text{h}}H(\text{R})$ и $\Delta_{\text{ha}}H(\text{R})$ применяли растворы диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК) в исследуемых растворителях точно известной концентрации. Теплоты смешения растворов ДЭМК с растворителями измеряли в отдельных сериях опытов.

В работе определены теплоты адсорбции водорода на пористом никеле из бинарных растворителей метанол–вода с содержанием органического компонента $x_2 = 0, 0.27, 0.48, 0.78$ и 0.9 мол. доли.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты опытов показали, что значения теплот гидрогенизации ДЭМК водородом из газовой фазы равнялись $-157 \pm 4 \text{ кДж/моль}$ и мало изменялись с увеличением концентрации спирта в растворителе. Величины $a_{\text{H}_2}^{\text{m}}$ измеряли как в отдельных опытах по удалению водорода из катализатора в реакторе гидрогенизации, так и в калориметрических опытах по измерению $\Delta_{\text{ha}}H(\text{R})$. Было показано, что максимальные значения адсорбции водорода в растворителях не зависели от способа определения. Полученные значения $a_{\text{H}_2}^{\text{m}}$ представлены в табл. 1. Кроме того, в табл. 1 также приведены соотношения числа поверхностных атомов никеля Ni_s к числу атомов адсорбированного водорода H_{ads} в исследованных растворителях. В расчетах соотношений $\text{Ni}_s : \text{H}_{\text{ads}}$ принимали, что 1 м^2 поверхности пористого никеля содержал $(1.2\text{--}1.5) \times 10^{19}$ атомов никеля, и все атомы низкоиндексных граней поверхности катализатора были доступны для адсорбции водорода [2].

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что адсорбционная емкость скелетных никелевых катализаторов по водороду определялась в основном природой каталитически активного металла. Как следует из соотношений $\text{Ni}_s : \text{H}_{\text{ads}}$, в водных растворах метанола на поверхности скелетного никеля существуют как атомарные, так и молекулярные формы адсорбированного водорода. Следует отметить, что полученные значения $a_{\text{H}_2}^{\text{m}}$ в пористом никеле не отличаются от наиболее надежных результатов определения “содержания водорода” в скелетных никелевых катализаторах [1, 10].

Таблица 1. Количество адсорбированного водорода на пористом никеле из бинарных растворителей метанол–вода

x_2	$a_{\text{H}_2}^{\text{m}} \times 10^4$, моль/г Ni	$\text{Ni}_s : \text{H}_{\text{ads}}$
0	8.5 ± 0.2	1 : 0.87
0.28	12.1 ± 0.3	1 : 1.10
0.48	12.1 ± 0.3	1 : 1.10
0.78	12.3 ± 0.3	1 : 1.15
0.90	12.1 ± 0.3	1 : 1.10

На рис. 1 представлены зависимости теплот адсорбции водорода на пористом никеле из бинарных растворителей метанол–вода $\Delta_{\text{a}}H(\text{H}_2)$ от степени заполнения поверхности катализатора адсорбатом, а на рис. 2 – функции распределения количества адсорбированного водорода по теплотам адсорбции $F[\Delta_{\text{a}}H(\text{H}_2)]$ для различных значений $\Delta_{\text{a}}H(\text{H}_2)$. Из данных рис. 1, 2 следует, что характер зависимостей теплот адсорбции от степени заполнения и функций распределения определялся концентрацией метанола в бинарном растворителе. При начальных заполнениях поверхности ($\theta_{\text{H}_2} \rightarrow 0$) теплоты адсорбции зависели от концентрации метанола в растворе и изменялись от -156 до $-135 \pm 3 \text{ кДж/моль}$ с ростом мольной доли органического компонента от 0.27 до 0.9. При $\theta_{\text{H}_2} \rightarrow 1$ значения $\Delta_{\text{a}}H(\text{H}_2)$ уменьшались от -33 до $-15 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ с ростом x_2 от 0.27 до 0.9. В разбав-

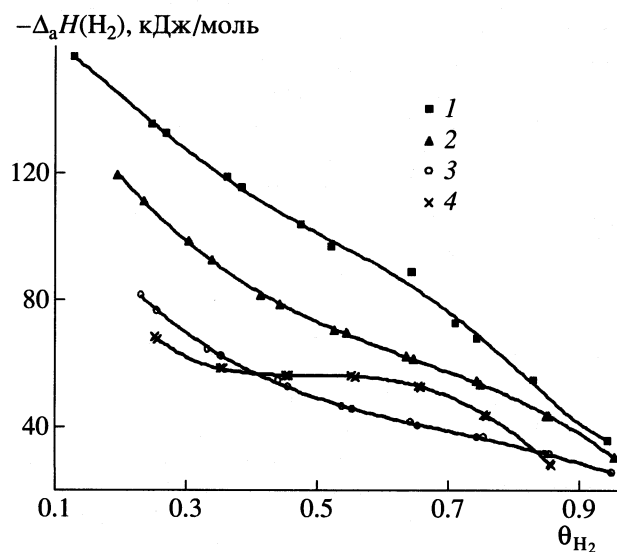


Рис. 1. Зависимости теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности пористого никеля из бинарных растворителей метанол–вода с различным содержанием спирта: 1 – 0.27, 2 – 0.48, 3 – 0.78, 4 – 0.9 мол. доли.

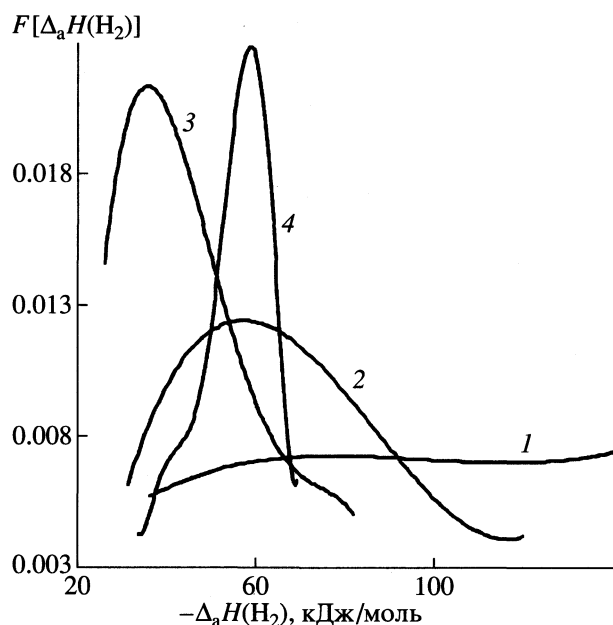


Рис. 2. Функции распределения адсорбированного водорода по теплотам адсорбции на пористом никеле в бинарных растворителях метанол–вода; 1–4 – см. рис. 1.

ленных водных растворах метанола с $x_2 < 0.27$ вид зависимости $F[\Delta_a H(\text{H}_2)]$ от $\Delta_a H(\text{H}_2)$ был близок к функции распределения для равномерно-неоднородной поверхности и качественно совпадал с аналогичными зависимостями для процесса адсорбции из воды [3]. Данные рис. 1, 2 свидетельствуют о том, что наиболее значительное влияние состава бинарного растворителя метанол–вода на теплоты адсорбции проявлялось в области средних степеней заполнения поверхности, в соответствии с выводами авторов [3–6]. Наиболее резкое изменение теплот адсорбции наблюдалось в растворителях с $x_2 > 0.78$, в которых теплоты адсорбции с ростом степени заполнения от 0 до 0.4 резко падали от $-(135-140)$ до -70 кДж/моль, а затем медленно уменьшались до -30 кДж/моль в области θ_{H_2} от 0.4 до 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований процессов адсорбции алифатических спиртов свидетельствуют о том, что для нормальных спиртов $\text{C}_1\text{--C}_3$ их адсорбционная способность уменьшается экспоненциально от метанола к n -пропанолу [2]. По мнению автора [2], данная зависимость связана со стерическим эффектом, обусловленным блокировкой активных центров поверхности катализатора углеводородным радикалом адсорбата с ростом размеров молекулы спирта. Согласно [2], адсорбция этанола протекает с образованием линейных поверх-

ностных структур. Таким образом, количество водорода, адсорбированного на поверхности металла, должно уменьшаться с ростом длины углеводородного радикала алифатического спирта вследствие блокировки активных центров поверхности, доступных для водорода.

Сравнение полученных результатов с данными [5, 6] свидетельствует о том, что количество адсорбированного водорода в растворителях метанол–вода превышали значения $a_{\text{H}_2}^m$ в системах этанол–вода и 2-пропанол–вода. Из проведенных термодинамических расчетов и данных [2, 11] следовало, что увеличение содержания адсорбированного водорода в метанольных растворах по сравнению с другими алифатическими спиртами не связано с вкладом процессов деструкции и дегидрирования органического компонента растворителя. Все перечисленные факты приводят к заключению о том, что в спиртовых растворах возможна конкурентная адсорбция водорода и компонентов растворителя в результате блокировки активных центров поверхности углеводородными радикалами алифатического спирта, вклад которой увеличивается в гомологическом ряду.

Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что с ростом содержания метанола до 0.78 мол. доли на поверхности катализатора растет количество слабосвязанного водорода, что выражается в росте значения функции распределения при $\Delta_a H(\text{H}_2) = -40$ кДж/моль. Однако дальнейшее увеличение содержания метанола в растворителе приводило к смещению максимума функции распределения в область высоких значений теплот адсорбции. Функции распределения рис. 2 указывали на то, что в бинарных растворителях метанол–вода по сравнению с водой на поверхности пористого никеля возрастало количество водорода с теплотами адсорбции ниже -80 кДж/моль вследствие снижения адсорбции водорода $\Delta_a H(\text{H}_2) > -100$ кДж/моль.

Проведенный сравнительный анализ термодинамических характеристик процесса адсорбции водорода на пористом никеле из бинарных растворителей алифатический спирт–вода показал, что закономерности адсорбции водорода на пористом никеле из водных растворов алифатических спиртов, имея много общих признаков, тем не менее различаются между собой. На рис. 3 представлены примеры зависимостей теплот адсорбции водорода на пористом никеле из бинарных растворителей алифатический спирт–вода $\Delta_a H(\text{H}_2)$ от степени заполнения поверхности θ_{H_2} .

Из рис. 1, 2 и данных [5, 6] следует, что наиболее сильное влияние состава бинарных растворителей алифатический спирт–вода проявлялось в областях концентраций органических компонентов ниже 0.07–0.20 и выше 0.65–0.9 мол. доли. Согласно [12, 13], в областях низких и высоких концентраций

спиртов происходит перестройка протяженных водно-спиртовых структур бинарных растворителей в структуры воды и спирта. При средних концентрациях органических компонентов в области x_2 от 0.07–0.2 до 0.65–0.9 мол. доли для водных растворов этанола и 2-пропанола характер зависимостей $\Delta_a H(\text{H}_2)$ от θ_{H_2} практически не зависел от концентрации и природы спирта. Напротив, состав растворителей метанол–вода оказывал существенное влияние на зависимости теплот адсорбции от степени заполнения и в области средних концентраций метанола. Наиболее резкие различия в теплотах адсорбции водорода наблюдались при степенях заполнения поверхности пористого никеля, равных 0.5. Вероятно, влияние природы алифатического спирта на термодимические характеристики процесса адсорбции водорода обусловлено различиями в физико-химических характеристиках водных растворов алифатических спиртов и, в первую очередь, особенностями структуры бинарных растворителей [12, 13].

В табл. 2 представлены значения теплот адсорбции водорода при степени заполнения поверхности пористого никеля, равной 0.5, в растворах этанол–вода и метанол–вода в зависимости от параметров кислотности (основности) и характеристик структуры растворов. Аналогичное сопоставление проведено и для процесса адсорбции водорода на пористом никеле из бинарных растворителей 2-пропанол–вода.

Проведенные исследования закономерностей адсорбции водорода на пористом никеле из однокомпонентных растворителей и водных растворов позволили сделать вывод о том, что характер зависимостей теплот адсорбции от степени заполнения определяют донорно-акцепторные свойства среды [4, 19] или pH раствора [3]. Однако из табл. 2 и данных [5, 6] следует, что для бинарных систем алифатический спирт–вода в области существования смешанных водно-спиртовых структур параметры донорной и акцепторной способностей растворителей, а также характеристики кислотно-основных равновесий изменяются незначительно. Поэтому данные свойства среды нельзя однозначно считать факторами, определяющими закономерности процесса адсорбции водорода.

Известно [12, 20], что водно-спиртовые растворы являются высокоструктурированными системами за счет существования в них развитой сетки одородных связей. Вероятно, при незначительном изменении донорно-акцепторных свойств именно структурные характеристики среды оказывают основное влияние на закономерности процесса адсорбции водорода, изменяя количественные соотношения между индивидуальными формами водорода, адсорбированными на поверхности пористого никеля. Данный вывод подтверждает

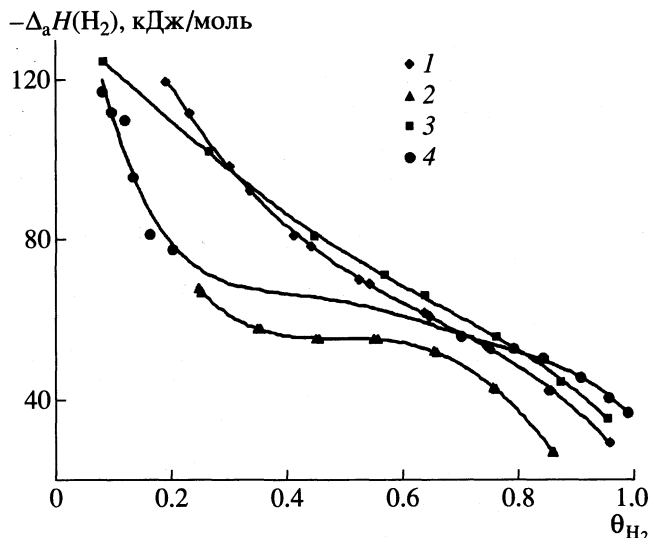


Рис. 3. Зависимости теплот адсорбции водорода на пористом никеле в бинарных растворителях метанол–вода (1, 2), этанол–вода (3) и пропанол–вода (4) с различным содержанием спирта: 1, 3 – 0.48, 4 – 0.68, 2 – 0.9 мол. доли.

экспериментально установленный факт более сильного влияния состава растворителя метанол–вода на зависимости теплот адсорбции водорода от степени заполнения: водные растворы метанола отличаются от других бинарных растворителей алифатический спирт–вода более заметными

Таблица 2. Теплоты адсорбции водорода (кДж/моль) на пористом никелевом катализаторе из бинарных растворителей этанол–вода и метанол–вода при $\theta_{\text{H}_2} = 0.5$ в зависимости от физико-химических характеристик растворов

x_2	$-\Delta_a H(\text{H}_2)$	$B_{\text{КТ}}$ [14]	AN [15]	E_N^T [14]	$\eta \times 10^3$, Па с	h [17]
метанол – вода						
0.27	100.2	0.41	50.7	0.85	1.36	
0.48	73.0	0.53	47.0	0.81	1.20	
0.78	49.9	0.54	43.4	0.78	0.74	
0.90	56.6	0.60	42.8	0.77	0.61	
этанол – вода						
0.28	75.6	0.57	47.4	0.75	2.36	0.1
0.48	73.3	0.62	43.9	0.71	2.00	-0.1
0.78	81.2	0.70	40.2	0.67	1.40	-0.25
0.90	74.4	0.76	38.9	0.66	1.24	-0.05

Обозначения: $B_{\text{КТ}}$ – параметр основности Камле–Тафта, E_N^T – параметр электрофильности Димрота–Рейдхардта, AN – акцепторное число Гутмана–Майера, $h = \lg(y_{\text{H}^+}^0 / y_{\text{Fe}^{3+}}^0)$ – функция кислотности, η – динамическая вязкость для систем с метанолом – данные [16], с этанолом – [18].

структурными изменениями при переходе от чистой воды к чистому спирту [12].

Из сравнения значений теплот адсорбции, приведенных на рис. 1, с данными [5, 6] следует, что на поверхности пористого никеля водород в бинарных растворителях метанол–вода адсорбирован в основном в виде слабосвязанных форм. Изменение структуры поверхностных водных ассоциатов метанола вызывает смещение адсорбционного равновесия между индивидуальными формами адсорбированного водорода в направлении образования слабосвязанных молекулярных форм. Если структура или донорно-акцепторные свойства растворителя с ростом концентрации органического компонента изменяются незначительно, то состав растворителя не будет оказывать заметного влияния на закономерности адсорбции водорода.

Таким образом, при интерпретации результатов адсорбционных исследований, решении проблемы подбора оптимального растворителя для реакций жидкофазной гидрогенизации с использованием данных по теплотам адсорбции водорода необходимо учитывать не только донорно-акцепторные свойства, но и характеристики структуры растворителей и их изменения при изменении состава раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1979. 436 с.
2. Закумбаева Г.Д. Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1978. 302 с.
3. Улитин М.В., Гостикин В.П. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2266.
4. Барбов А.В., Улитин М.В. // Там же. 1997. Т. 6. № 11. С. 2041.
5. Улитин М.В., Гостикин В.П., Гуськов И.П. // Там же. 1987. Т. 61. № 10. С. 2700.
6. Барбов А.В., Улитин М.В. // Там же. 1997. Т. 6. № 12. С. 2237.
7. Ержанова М.С., Сокольский Д.В., Попов Н.И. и др. // Там же. 1977. Т. 51. № 1. С. 109.
8. Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497.
9. Барбов А.В., Набилков В.Е., Улитин М.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 436.
10. Тупицин И.Ф., Твердовский И.П. // Там же. 1958. Т. 32. № 3. С. 598.
11. Choudhary V.R., Chaudhari S.K. // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1983. V. 33A. P. 428.
12. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
13. Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М.: Наука, 1976. 256 с.
14. Krygowski T.M., Wrona P.K., Zielkonsha W. et al. // Tetrahedron. 1985. V. 41. № 20. P. 4519.
15. Mager U., Gerger W., Gutman V. // Monatsh. Chem. 1977. B. 108. S. 489.
16. Uchida Shun-ichi, Matsumoto Katsumasa // Chem. Eng. (Japan). 1958. V. 22. № 9. P. 570.
17. Пендин А.А., Кучерова О.Л., Бундина Т.К. и др. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 2. С. 404.
18. Kay Robert L., Broadwater T.L. // J. Solut. Chem. 1976. V. 5. № 1. P. 57.
19. Барбов А.В., Улитин М.В., Панкратьев Ю.Д. и др. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 915.
20. Сидорова А.И., Кочнев И.Н., Мусеева Л.В. и др. // Журн. структур. химии. 1968. Т. 9. № 4. С. 607.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 549.67:541.128.3:539.26

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ В МИКРОПОРАХ СИЛИКАГЕЛЕЙ

© 2001 г. Н. Н. Толкачев*, А. Ю. Стахеев*, Л. М. Кустов*, Л. А. Бондарь**

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

** Академия наук Украины, Институт химии поверхности им. Л.В. Писаржевского, Киев

Поступила в редакцию 18.10.2000 г.

Проведено исследование пористой структуры силикагелей, модифицированных оксидами металлов, по адсорбции бензола и метанола. Установлено, что для модифицированных силикагелей характерно наличие микропор ($d = 6\text{--}64 \text{ \AA}$). Исследование оптических свойств наночастиц сульфида кадмия, инкапсулированных в порах модифицированных силикагелей, показало, что размер наночастиц CdS в первую очередь определяется размером пор носителя. При исследовании термической стабильности систем CdS/силикагель обнаружено, что наличие мезопор в структуре носителя способствует увеличению размера наночастиц сульфида кадмия при повышенных температурах обработки.

Частицы полупроводниковых материалов с размером менее 500 \AA (наночастицы) характеризуются необычными свойствами, поскольку занимают промежуточное положение между массивными кристаллическими веществами и молекулами. Такие физико-химические свойства наночастиц как окислительно-восстановительный потенциал и положение области оптического поглощения изменяются в зависимости от размера наночастиц благодаря квантовым размерным эффектам [1, 2]. В связи с этим системы, содержащие полупроводниковые наночастицы, могут найти применение как фотокатализаторы, а также как элементы новых оптических и оптоэлектронных устройств.

Наиболее ярким проявлением квантовых размерных эффектов является постепенное смещение верхнего края валентной зоны в сторону меньших энергий и нижнего края зоны проводимости в область больших энергий при уменьшении размера полупроводникового кристалла, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. Таким образом, при уменьшении размера частицы в электронных спектрах наблюдается смещение края полосы поглощения в область высоких энергий, так называемый "голубой сдвиг". Таким образом, измерения электронных спектров систем, содержащих полупроводниковые кластеры, могут дать ценную информацию о структуре (размерах, морфологии) инкапсулированных частиц. УФ-спектры коллоидных частиц CdS различного размера показывают, что при уменьшении размера частицы экситонная полоса поглощения смещается в сторону меньших длин волн и проявляется как изолированная полоса [3].

Из-за малых размеров наночастиц, значительное число координационно-ненасыщенных атомов, образующих эти частицы, расположено на

поверхности, поэтому наночастицы обладают высокой реакционной способностью. В связи с этим возникает необходимость стабилизации наночастиц. Одним из наиболее перспективных способов стабилизации является синтез наночастиц в порах носителей, обладающих молекулярно-ситовыми свойствами.

Наиболее часто для исследований выбирают молекулярные полупроводники типов $A^{IV}B^{VI}$ (CdS, ZnS) и $A^{IV}B^{VI}$ (TiO_2 , PbS). Традиционно синтез инкапсулированных наночастиц полупроводниковых материалов проводят в две стадии. На первой стадии наносят металл, а на второй проводят обработку халькогеноводородом (H_2S , H_2O) с образованием инкапсулированной частицы. Наиболее широко в качестве носителей применяют материалы, обладающие ионообменными свойствами, в первую очередь, цеолитные молекулярные сита, что позволяет использовать на первой стадии синтеза наночастиц метод ионного обмена. С помощью этого метода были приготовлены системы, содержащие наночастицы CdS и CdO [4], TiO_2 [5] и др.

Однако, использование метода ионного обмена затруднено в случае носителей с малой ионообменной емкостью, таких как высококремнистые цеолиты и кристаллические фосфаты.

Ранее нами было показано, что на первой стадии синтеза наночастиц в матрицах цеолитов различных типов можно проводить нанесение металла методом пропитки [6]. Применение этого метода позволяет получать высокодисперсные полупроводниковые частицы, близкие по своим свойствам к наночастицам, приготовленным традиционно используемым методом ионного обмена. В то же время, нанесение металла при помощи метода пропитки можно осуществлять на носители, не

Таблица 1. Содержание (*c*) модифицирующих добавок в исследованных образцах

Образец	Модификатор	<i>c</i> , %
S1	Al ₂ O ₃	4.7
S2	Al ₂ O ₃	3.2
S3	TiO ₂	3.2
S4	ZrO ₂	2.2

обладающие ионообменными свойствами, например, кристаллические фосфаты [7], что позволяет значительно расширить круг потенциальных носителей.

Аморфные носители, такие как силикагель или оксид алюминия значительно реже применяются для стабилизации полупроводниковых наночастиц [8, 9]. До настоящего времени нанесение полупроводника на такие носители осуществлялось осаждением из раствора. При этом, размер инкапсулированных частиц довольно велик, и их свойства мало отличаются от свойств массивных полупроводников.

В настоящей работе мы изучили возможность синтеза наночастиц CdS в матрице микропористых силикагелей и исследовали их оптические свойства. Получение и свойства самих микропористых силикагелей, модифицированных малыми добавками оксидов (Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ и др.) описано ранее [10–13]. Исследование, проведенное в настоящей работе, состояло из двух частей:

в первой была изучена пористая структура исходных носителей методом БЭТ по изотермам адсорбции бензола и метанола, а во второй части был проведен синтез наночастиц CdS в порах модифицированных силикагелей и исследовано влияние пористой структуры носителей на оптические свойства систем CdS/силикагель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителей для наночастиц CdS были выбраны силикагели, модифицированные при синтезе оксидами металлов [10–13]. Содержание модификатора в исследованных образцах приведено в табл. 1. Введение модификатора позволяет регулировать пористую структуру силикагеля. Изотермы адсорбции метанола и бензола измеряли при 293 К объемным и весовым методами.

Кадмий наносили методом пропитки по влагоемкости по отработанной ранее методике [6]. Синтез наночастиц проводили путем обработки кадмийсодержащих образцов в атмосфере H₂S. Образцы подвергали термовакуумной обработке при ступенчатом повышении температуры до 773 К, аналогично тому, как описано в [6]. Содержание CdS составляло 2.6×10^{-4} моль/г. Оптические спектры измеряли на приборе Specord M 40 Karl Zeiss, Jena, а ИК-спектры – на приборе Nicolet 410 Im-rast. Измерения проводили в диффузно-рассеянном свете, спектры обрабатывали по формуле Кубелки–Мунка.

Размер образующихся наночастиц оценивали по величине “голубого сдвига” полос поглощения в электронных спектрах образцов. Для этой цели использовали результаты расчетов в рамках модели сильной связи (“Tight binding model”) [14], которые достаточно точно описывают экспериментальные данные, полученные для малых частиц [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбционные измерения. Изотермы адсорбции-десорбции бензола представлены на рис. 1. Образец S1 практически не адсорбирует бензол, а образцы S2, S3 и S4 в области низких p/p_s адсорбируют бензол с различной скоростью. Скорость адсорбции уменьшается в ряду образцов S2–S3–S4, что свидетельствует о медленной диффузии бензола в образцах S3 и S4.

Изотермы адсорбции бензола на образцах S3 и S4 относятся к первому типу по классификации Брунауэра, т.е. эти образцы представляют собой типичные микропористые адсорбенты. Десорбционный гистерезис наблюдается только на образце S2, что свидетельствует о наличии мезопор в этом образце. По уравнению Кельвина была рассчитана зависимость распределения мезопор по радиусам с поправкой на толщину адсорбционной пленки (рис. 2). Как видно из приведенных

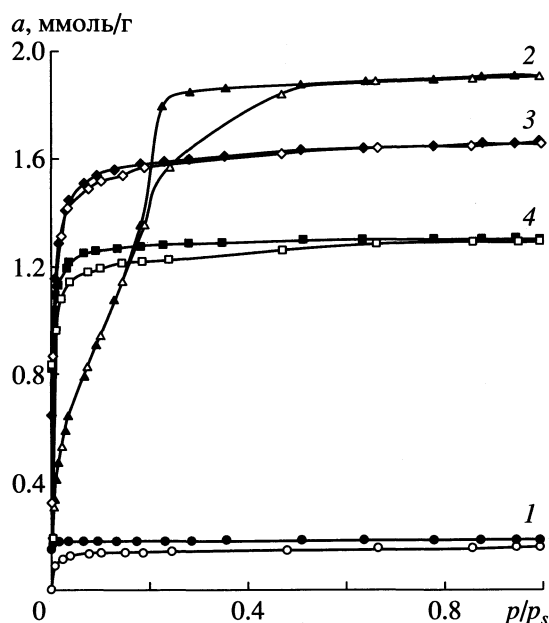


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции бензола при 293 К на модифицированных силикагелях: S1 (1), S2 (2), S3 (3), S4 (4); *a* – адсорбция.

данных, в образце присутствуют только узкие мезопоры ($d = 32 \text{ \AA}$). Из зависимости распределения мезопор по радиусам были рассчитаны их объем и удельная поверхность. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Адсорбция в микропорах происходит по модели объемного заполнения и описывается уравнением Дубинина–Радушкевича [16]. Теория М.М. Дубинина позволяет рассчитать средний радиус микропор. В случае образца S2 для определения изотермы адсорбции в микропорах вводилась поправка на адсорбцию в мезопорах. Текстуальные характеристики образцов, полученные из изотерм адсорбции бензола и метанола, представлены в табл. 2.

Удельная поверхность образцов (табл. 2) определена сравнительным методом и является формальной величиной. В качестве образца сравнения выбран широкопористый силикагель с $S_{\text{уд}} = 315 \text{ м}^2/\text{г}$ [17]. Следует обратить внимание, что для микропористых образцов определение удельной поверхности из адсорбционных данных некорректно, поскольку в данном случае имеет место объемное заполнение пор, а не поверхностная адсорбция на их поверхности. Характеристики микропористой системы образцов хорошо объясняют скорости установления адсорбционного равновесия. Для образца S4 наблюдается наиболее медленное установление адсорбционного равновесия при низких относительных давлениях (8–24 ч); при этом образец S4 обладает размером микропор, близким к размерам молекулы бензола (табл. 2).

Учитывая тот факт, что общий объем пор, вычисленный по адсорбции метанола, значительно превосходит объем пор, определенный по адсорбции бензола (табл. 2), можно предположить присутствие еще более узких микропор, доступных только для молекул метанола, H_2O и других молекул с кинетическим диаметром 3–6 \AA . В таком случае пористая система изученных образцов может быть охарактеризована распределением пор по размерам, представленным в табл. 3.

Таким образом, на основании приведенных данных можно сделать вывод, что введение добавок оксидов переходных металлов позволяют синтезировать системы на основе силикагелей, характеризующиеся наличием пор близких по размерам к порам молекулярных сит, в частности цеолитов.

Оптические свойства инкапсулированных наночастиц. На рис. 3 приведены электронные спектры наночастиц сульфида кадмия, инкапсулированных в порах носителей S1–S4. Определение положения индивидуальных полос поглощения, относящихся к наночастицам CdS, инкапсулированных в порах образцов S2–S4, осложняется вследствие частичного перекрытия полос поглощения, соответствующих частицам близкого размера (рис. 3). В этом случае более детальную

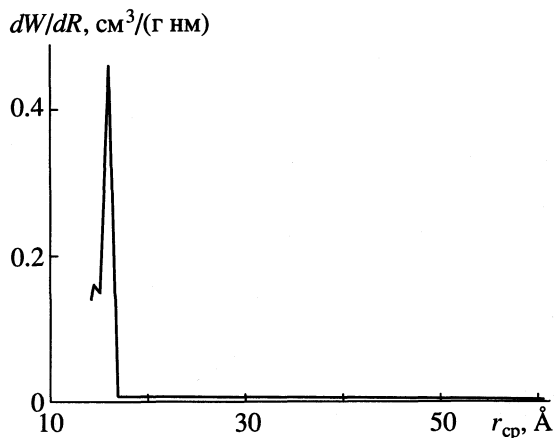


Рис. 2. Распределение мезопор по размерам в образце S2 (r_{cp} – средний радиус мезопор).

информацию может дать анализ второй производной спектра [3]. Положение максимумов полос поглощения, вычисленное исходя из второй производной спектров, приведенных на рис. 3, а также размер частиц, полученный на основании модели сильной связи [14], приведены в табл. 4.

В электронных спектрах образца CdS/S1 наблюдается появление единственной полосы поглощения с максимумом в области 215 нм. Низкая интенсивность полосы поглощения, по всей видимости, связана с недоступностью части атомов Cd для молекул сероводорода. Этот вывод подтверждается тем фактом, что при адсорбции сероводорода полоса, соответствующая валентным S–H колебаниям ($\sim 2560 \text{ см}^{-1}$) также имеет для образца S1 существенно более низкую интенсив-

Таблица 2. Текстуальные характеристики исходных носителей (V , $\text{см}^3/\text{г}$; S , $\text{м}^2/\text{г}$; d , \AA)

Образец	$V_{\text{общ.}}$ (CH_3OH)	$V_{\text{общ.}}$ (C_6H_6)	$S_{\text{уд.}}$ (C_6H_6 сравн.)	V	d	S
				микро		мезо
S1	0.31	0.013	9	0.013	–	9
S2	0.42	0.168	463	0.068	16	87
S3	0.30	0.146	664	0.146	8	21
S4	0.32	0.114	403	0.114	6	15

Примечание. В образце S2 присутствуют только узкие мезопоры ($d = 32 \text{ \AA}$, $V = 0.100 \text{ см}^3/\text{г}$).

Таблица 3. Относительный объем пор (%) с диаметрами d

d , \AA	S1	S2	S3	S4
3–6	96	60	51	64
6–16	4	16	49	36
16–32	–	24	–	–

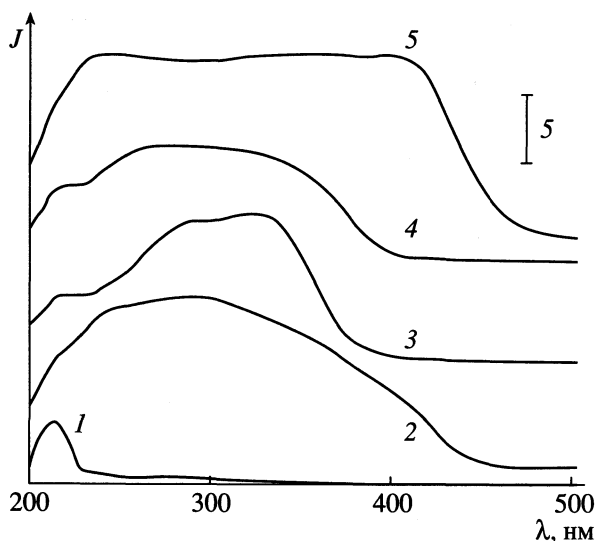


Рис. 3. Электронные спектры CdS/S1 (1), CdS/S2 (2), CdS/S3 (3), CdS/S4 (4), CdS/KCK (5) (широкопористый силикагель). Содержание CdS – 2.6×10^{-4} моль/г (J – интенсивность, единицы Кубелки–Мунка).

ность по сравнению с аналогичной полосой в ИК-спектрах других образцов. Немаловажно, что полоса поглощения, относящаяся к силанольным ОН-группам имеет приблизительно одинаковую интенсивность для всех образцов исследованной серии, поэтому низкая интенсивность полос поглощения колебания связи S–H не может быть связана с низкой поверхностью образца S1.

Ранее полосы поглощения в области 210–220 нм наблюдали при изучении свойств полупроводниковых наночастиц CdS, инкапсулированных в порах цеолита типа Y [18, 19]. Авторы [18] отнесли поглощение в этой области к малым кластерам сульфида кадмия. Напротив, в [19] поглощение при 210–220 нм отнесено к полосам с переносом заряда для фрагментов Al–O и Si–O [20], входя-

Таблица 4. Положение полос поглощения (нм), найденное из второй производной электронных спектров, и вычисленный размер частиц (Å)

λ	d	λ	d
CdS/S1		CdS/S3	
215	9	215	9
CdS/S2		285	15
215	9	355	24
245	10	CdS/S4	
305	17	215	9
370	26	255	12
435	47	275	14
		385	30

щих в структуру цеолита. Последнее предположение представляется спорным, поскольку, полоса поглощения при 215 нм появляется лишь после формирования полупроводниковых наночастиц. Кроме того, положение полосы поглощения при 215 нм чувствительно к химическому составу полупроводника: так, после обработки образца Cd/S1 в атмосфере селеноводорода наблюдается появление полосы поглощения при 220 нм, соответствующей кластерам CdSe. Эта полоса смещена на 5 нм (~ 0.1 эВ) в сторону меньших энергий относительно аналогичной полосы поглощения, наблюдаемой после обработки образца Cd/S1 в атмосфере сероводорода. Эти данные согласуются с тем, что ширина запрещенной зоны массивного селенида кадмия (1.7 эВ/700 нм [21]) меньше, чем ширина запрещенной зоны массивного сульфида кадмия (2.5 эВ/500 нм [21]), вследствие чего полосы поглощения, вызванные наличием кластеров селенида кадмия, должны быть смещены в сторону больших длин волн относительно полос поглощения, относящихся к наночастицам сульфида кадмия такого же размера.

Исходя из модели, предложенной в [14], поглощение, наблюдаемое при 215 нм вызвано кластерами с размером ~ 9 Å. Однако, для частиц столь малого размера результаты расчета в рамках данной модели завышены, поэтому в данном случае можно говорить о том, что размер частиц менее 9 Å. Как было показано ранее на основании адсорбционных измерений, образец S2 отличается от других образцов исследованной серии тем, что в его структуре присутствуют мезопоры. При этом, в электронном спектре системы CdS/S2 наблюдается полоса поглощения в области 435 нм, отсутствующая в спектрах других изученных образцов. Исходя из модели, предложенной в [14], размер частиц, поглощающих свет в этой области, должен быть равен 47 Å. В целом, спектр приближается к спектру образца сравнения – сульфиду кадмия, нанесенному на широкопористый силикагель марки КСК, что свидетельствует об образовании крупных частиц сульфида кадмия, близких по оптическим свойствам к массивному полупроводнику.

Следует отметить, что интенсивность полосы поглощения в области 435 нм существенно зависит от температуры термовакуумной обработки образцов. На рис. 4 приведены зависимости интенсивности полосы поглощения при 435 нм от температуры термовакуумной обработки. При увеличении температуры термовакуумной обработки образца S2 выше 573 К наблюдается значительный рост интенсивности полосы при 435 нм. Напротив, аналогичная обработка образцов S1, S3 и S4 не приводит к росту интенсивности поглощения в этой области. Таким образом, можно заключить, что наличие мезопор в структуре носителя способ-

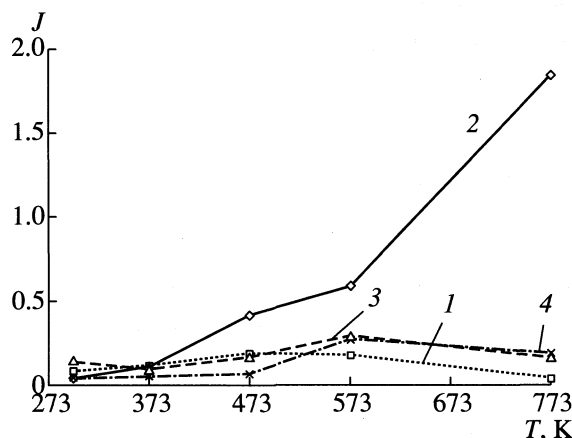


Рис. 4. Интенсивность полосы поглощения при 435 нм в образцах S1 (1), S2 (2), S3 (3), S4 (4); T – температура термовакуумной обработки.

ствует увеличению размера наночастиц сульфида кадмия при повышенных температурах обработки.

Электронные спектры наночастиц, инкапсулированных в поры носителей S3 и S4, имеющих сходное распределение пор по размерам, близки между собой, что свидетельствует об образовании наночастиц сульфида кадмия близкого размера. Однако, область поглощения шире в случае системы CdS/S4. Таким образом, можно предположить, что распределение наночастиц по размерам в образце S3 более узкое. Этот эффект может быть связан с различной структурой полосей в образцах S3 и S4.

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что модифицирование силикагелей оксидами переходных металлов позволяет синтезировать новые системы, обладающие молекулярно-ситовыми свойствами. Кроме того, данная методика позволяет получать носители с узким распределением пор по размерам.

Модифицированные силикагели могут быть успешно использованы в качестве носителей для полупроводниковых наночастиц. Полученные частицы по своим оптическим свойствам близки к наночастицам, синтезированным на основе традиционно используемых цеолитных носителей. Пористая структура микропористых силикагелей оказывает сильное влияние на размер наночас-

тиц. При этом варьируя пористую структуру носителя, можно в широких пределах регулировать размер инкапсулированных кластеров полупроводниковых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clusters and Colloids: From theory to applications / Ed. by G. Schmid. N.Y.; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1994.
2. Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 125.
3. Weller H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. № 32. P. 41.
4. Tkachenko O.P., Spiro E.S., Schulz-Ekloff G., Jaeger N.I. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 3987.
5. Zhao X.S., Lu G.Q. // J. Porous Mater. 1996. № 3. P. 61.
6. Толкачев Н.Н., Стахеев А.Ю., Кустов Л.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1497.
7. Толкачев Н.Н., Стахеев А.Ю., Кустов Л.М. // Там же. 1999. Т. 73. № 6. С. 1089.
8. Smirnova N.P., Kryukov A.I., Korzhak A.V. et al. // J. Mol. Struct. 1997. P. 563.
9. Kobayashi J., Kitaguchi K., Tsuiki H. et al. // Chem. Lett. 1985. P. 627.
10. Кустов Л.М., Бондарь Л.А., Боровков В.Ю. и др. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 6. С. 1392.
11. Kustov L.M., Zubkov S.A., Kazansky V.B., Bondar L.A. Zeolite Chemistry and Catalysis // Ed. by P. Jacobs et al. Amsterdam: Elsevier, 1991. P. 303.
12. Кустов Л.М., Бондарь Л.А., Белецкий И.П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 10. С. 917.
13. Bondar L.A., Kustov L.M., Beletskiy I.P. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1993. V. 50. № 1–2. P. 193.
14. Lippens P.E., Lannoo M. // Phys. Rev. 1989. B39. P. 10935.
15. Wang Y., Herron N. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 525.
16. Дубинин М.М. // Адсорбция и адсорбенты, Тр. 6-ой Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1987. С. 201.
17. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 221.
18. Chen W., Lin Zh., Wang Zh., Lin L. // Solid State Comm. 1996. V. 100. P. 101.
19. Ozin G.A., Kuperman A., Stein A. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1989. V. 28. S. 359.
20. Garbowski E.D., Mirodatos C. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 97.
21. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 546.92+541.18

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ PtCl_6^{2-}
С ОБРАТНЫМИ МИЦЕЛЛАМИ НЕОНОЛА АФ₉-4

© 2001 г. Т. Ю. Подлипская, А. И. Булавченко, Е. К. Батищева, В. Г. Торгов
Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск
Поступила в редакцию 31.05.2000 г.

Исследована локализация ионов PtCl_6^{2-} в обратных мицеллах Неонола АФ₉-4 в зависимости от их структурных параметров (размера, формы, заряда и гидратации поверхностного слоя). Методами сольватохромии и фотон-корреляционной спектроскопии показано, что предпочтительное расположение PtCl_6^{2-} в поверхностном слое мицеллы обусловлено электростатическим взаимодействием комплексного аниона с протонированными оксиэтильными группами молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ). Установлено, что в отрицательно заряженных мицеллах АОТ происходит смещение PtCl_6^{2-} в водное ядро: увеличение концентрации Na_2SO_4 в исчерпываемой фазе и разбавление мицеллярного раствора хлороформом приводят к частичной дегидратации ПАВ и PtCl_6^{2-} и к более глубокому проникновению комплексного аниона в поверхностный слой мицеллы.

В неполярных органических растворителях молекулы маслорастворимых поверхностно-активных веществ (ПАВ) образуют особые надмолекулярные структуры – обратные мицеллы. Высокая степень микрогетерогенности и способность мицелл содержать водный раствор в виде псевдофазы делают такие системы уникальной средой для изучения разнообразных физико-химических взаимодействий [1]. В обратных мицеллах синтезированы наночастицы различных материалов заданного размера и формы [2, 3], показано резкое изменение кинетики многих известных химических реакций [4, 5]. Мицеллярные растворы использовали для эффективного концентрирования и разделения металлов [6–8], газов [1], органических молекул биологического происхождения [9, 10].

Важнейшая особенность обратных мицелл заключается в их “динамическом” характере, т.е. в способности легко изменять свои структурные характеристики (числа агрегации, размер, форму) при изменении внешних условий и составов водной и органической фаз [11, 12]. В качестве базисного структурного показателя мицелл чаще всего используется параметр $w = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{ПАВ}]$ [13], показывающий сколько молекул воды приходится на одну молекулу ПАВ в мицелле. Например в [14] показано, что увеличение кислотности исчерпываемой фазы приводит к значительному росту w и размера мицелл, обуславливая снижение эффективности концентрирования PtCl_6^{2-} . Добавление солей вызывает противоположный эф-

фект. На основе детального исследования ионного состава мицеллярной водной псевдофазы сделано предположение об анионообменном характере экстракции PtCl_6^{2-} оксиэтилированными ПАВ с частичной дегидратацией обменивающихся ионов.

Цель данной работы заключалась в исследовании особенностей взаимодействия PtCl_6^{2-} с обратными мицеллами в зависимости от их структурных параметров на стадиях мицеллярной экстракции и реэкстракции. Для реализации поставленной цели использовали метод фотон-корреляционной спектроскопии, позволяющий исследовать макроструктуру мицелл (размер, форму) [15, 16] и метод сольватохромии [17–19], который наиболее эффективен для рассмотрения их внутренней микроструктуры, а также локализации и микроокружения металлов и органических молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. В качестве мицеллообразователя использовали оксиэтилированный нонилфенол со средней степенью оксиэтилирования 4 (Неонол АФ₉-4, фирма “Диагностикум”, Белгород, Россия) – аналог Triton N-42. Маслорастворимый анионный ПАВ, бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ, фирма “Sigma”), применяли для создания смешанных мицелл с целью компенсации поверхностного заряда, создаваемого протонированными формами Неонола АФ₉-4. ПАВ использовали без предварительной очистки. Исходная кон-

центрация Неонола АФ₉-4 составляла 0.25 моль/л. В качестве органического растворителя служил *n*-декан квалификации “ч.”, который сушили над Al_2O_3 и дважды перегоняли. Хлороформ квалификации “х. ч.” использовали для десольбуилизации водной псевдофазы. Соли и кислоты (NaCl , Na_2SO_4 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCl) имели квалификацию “х. ч.”. Концентрированный раствор H_2PtCl_6 получали растворением металлической платины (99.9%) в смеси HCl-HNO_3 (3 : 1) [20].

Аппаратура. Электронные спектры поглощения металлов в водных и обратномицеллярных растворах снимали на спектрофотометре Spesord M-40 (“Карл Цейс”, Йена, Германия). Сольватохромные эффекты ($\Delta\lambda_{\text{max}}$) рассчитывали по максимумам поглощения исследуемых комплексов в водной ($\lambda_{\text{max, w}}$) и мицеллярной ($\lambda_{\text{max, o}}$) фазах: $\Delta\lambda_{\text{max}} = \lambda_{\text{max, o}} - \lambda_{\text{max, w}}$. Длину волны максимума поглощения определяли как среднее из результатов 10 измерений с погрешностью 0.2 нм. Электронные спектры поглощения PtCl_6^{2-} в видимой области в водной и мицеллярной фазах и в реэкстракте приведены в работе [21].

Гидродинамический радиус мицелл измеряли методом фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС). Спектрометр ФКС разработан и изготовлен в Институте кинетики и горения СО РАН (г. Новосибирск). He-Ne-Лазер ЛГ-69 мощностью 13 мВт и длиной волны 630 нм служил источником лазерного излучения. Накопление и обработку импульсов осуществляли с помощью 60-канального цифрового коррелятора, сопряженного с мини-ЭВМ [11].

Методика эксперимента. Структурные параметры мицелл варьировали изменением составов водной и органической фаз. Водный раствор вводили в мицеллы методами инъекционной и экстракционной сольбуилизации [22]. В случае инъекционной сольбуилизации растворы с меньшим содержанием водной псевдофазы получали разбавлением органической фазы “сухим” мицеллярным раствором, что позволяло поддерживать постоянной концентрацию ПАВ в органической фазе и задавать величину w и состав водной псевдофазы. Экстракционная сольбуилизация позволяет вводить в мицеллы более высокие концентрации фонового электролита, однако составы водной псевдофазы мицелл и исчерпываемой фазы при этом различаются [14, 22]. Разбавление мицеллярного раствора хлороформом сопровождается частичным выделением сольбуилизованного водного раствора в отдельную фазу [23]. В этом случае электронные спектры поглощения снимали (и определяли гидродинамический радиус) через несколько дней после полного осветления органической фазы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анионы PtCl_6^{2-} в обратных мицеллах в условиях инъекционной сольбуилизации

На первом этапе особенности состояния PtCl_6^{2-} в обратных мицеллах исследовали на модельных системах, содержание водной псевдофазы в которых задавали методом инъекционной сольбуилизации.

Мицеллы с высоким содержанием водной псевдофазы. При высоких значениях w для PtCl_6^{2-} наблюдается существенный сольватохромный эффект (батохромный сдвиг $\Delta\lambda_{\text{max}} \approx 5.5$ нм), который остается приблизительно постоянным в интервале w от 13 до 7 (табл. 1). Отличное от нуля значение $\Delta\lambda_{\text{max}}$, по-видимому, связано с локализацией PtCl_6^{2-} вблизи поверхностного слоя. В рамках теории “кристаллического” поля [24] это может быть объяснено частичной компенсацией

Таблица 1. Сольватохромные эффекты $\Delta\lambda_{\text{max}}$ для PtCl_6^{2-} и $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и гидродинамические радиусы r_h мицелл в зависимости от w

w	$\Delta\lambda_{\text{max}}$, нм	r_h , нм
$c_1 = 0.1, c_k = 2.0$		
13.1	5.2	9.1
10.9	5.4	10.1
8.3	5.4	11.1
6.5	5.8	9.3
4.6	6.7	7.0
3.2	7.6	5.7
1.2	10.3	3.9
0.7	10.6	3.3
$c_2 = 0.2, c_k = 2.0$		
12.8	0	9.2
11.0	0.3	10.0
9.1	0.5	11.3
7.4	1.2	10.7
6.2	1.6	9.0
4.2	1.8	6.7
$c_2 = 1.0, c_k = 1.0$		
2.2	3.5	4.3
1.6	5.5	3.8
1.1	9.0	3.6

Примечание. Состав водной псевдофазы: PtCl_6^{2-} (c_1 – концентрация Pt) – HCl (c_k) и $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (c_2 – концентрация Co) – HCl ; c_i – в моль/л.

влияния электростатического поля лигандов (Cl^-) на $d-d$ -переходы электронов центрального атома при электростатическом взаимодействии комплексного аниона с положительно заряженным поверхностным слоем мицеллы. Заряд поверхностного слоя обусловлен протонированием оксиэтильных групп и задается содержанием кислоты в солюбилизированном водном растворе.

Слабая зависимость $\Delta\lambda_{\text{max}}$ от w в исследованном диапазоне свидетельствует, на наш взгляд, о том, что толщина слоя молекул воды, отделяющих PtCl_6^{2-} от протонированных оксиэтильных групп, не изменяется, в то время как водное ядро мицеллы постепенно уменьшается. Максимальное число гидратации оксиэтильной цепочки молекул Неонола АФ₉₋₄ составляет ~8 [22]. Это указывает на то, что “избыточная” вода формирует ядро мицеллы. В пользу существования “объемной” воды в обратных мицеллах Неонола АФ₉₋₄ также свидетельствуют сольватохромные эффекты иона Co(II) , который использовали в качестве положительно заряженного гидрофильного зонда. Близкое к нулю исходное значение $\Delta\lambda_{\text{max}}$ подтверждает наличие в мицеллах объемного водного ядра и предпочтительную локализацию в нем $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$.

Определение макроструктуры мицелл дополнило сольватохромные исследования. Максимум на зависимости гидродинамического радиуса (r_h) от w (табл. 1) в соответствии с геометрическим подходом [11] можно трактовать как переход сферических мицелл в сфероцилиндрические, обусловленный уменьшением содержания в мицеллах “свободной” воды. Таким образом, в мицеллах с высоким содержанием воды гидратация поверхностного слоя молекул ПАВ, а также гидратация и локализация PtCl_6^{2-} остаются неизменными.

Мицеллы с низким содержанием водной псевдофазы. При значениях $w < 7$ происходит увеличение $\Delta\lambda_{\text{max}}$ (табл. 1), которое обусловлено, по видимому, уменьшением толщины слоя молекул воды, отделяющих PtCl_6^{2-} от протонированных оксиэтильных групп, и соответственно более глубоким проникновением комплексного аниона в поверхностный слой мицеллы. Этот процесс сопровождается снижением гидратации PtCl_6^{2-} по сравнению с водным раствором. В случае Co(II) уменьшение содержания воды в мицелле приводит к тому, что катионы $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ начинают “поджиматься” к слою противоионов двойного электрического слоя (ДЭС). Возникновение сольватохромного эффекта сопровождается дегидратацией внутренней координационной сферы $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$, о чем

свидетельствует появление в мицеллах “синего” кобальта CoCl_4^{2-} в интервале $w = 4.5-2$ ($\lambda_{\text{max, o}} = 671.0$ нм). При низких значениях w нахождение Co(II) в двух формах обусловлено “двухступенчатым гидратационным механизмом” [25], в соответствии с которым, при малых концентрациях воды ее молекулы сильнее взаимодействуют с полярными группами ПАВ. После их насыщения молекулы воды начинают координироваться и к ионам металла. Следует отметить, что для CoCl_4^{2-} наблюдается положительный сольватохромный эффект, который увеличивается при уменьшении w , как и в случае PtCl_6^{2-} .

Уменьшение гидродинамического радиуса мицелл в данном интервале (табл. 1) также свидетельствует о дегидратации поверхностного слоя. Это приводит к уменьшению объема, приходящегося на полярную группу молекулы ПАВ [11], и увеличению кривизны поверхностного слоя за счет смыкания пустот. В результате образуются более мелкие мицеллы вплоть до исходных сферических (при $w = 0$), гидродинамический радиус которых равен длине молекулы Неонола АФ₉₋₄ (2.8 нм).

Влияние кислотно-солевого фона водной псевдофазы мицелл на состояние PtCl_6^{2-} . Уменьшение концентрации кислоты (HCl) от 2 до 1 моль/л не приводит к заметному изменению состояния PtCl_6^{2-} в мицеллах (см. табл. 1 и 2), что связано, вероятно, с неизменностью микроокружения комплексного аниона при снижении общего числа протонированных групп молекул ПАВ. Введение в водную псевдофазу солей (Na_2SO_4 и NaCl) приводит к увеличению $\Delta\lambda_{\text{max}}$ на 1–2 нм (табл. 2), что вызвано частичной дегидратацией ПАВ и PtCl_6^{2-} за счет гидратации ионов соли. Интересно, что влияние 0.5 моль/л Na_2SO_4 на $\Delta\lambda_{\text{max}}$ аналогично влиянию 1 моль/л NaCl .

Смешанные мицеллы из Неонола АФ₉₋₄ и АОТ. Импрегнирование в мицеллы Неонола АФ₉₋₄ анионного АОТ приводит к уменьшению сольватохромного эффекта (табл. 3) до $\Delta\lambda_{\text{max}} \approx 3$ нм, что связано с частичной компенсацией поверхностного заряда и соответственно с уменьшением электростатического взаимодействия PtCl_6^{2-} с протонированными оксиэтильными группами. При уменьшении концентрации водной псевдофазы в таких мицеллах сольватохромные эффекты также усиливаются, а при $w < 2$ происходит даже перекрытие сольватохромных эффектов систем, не содержащих АОТ, что обусловлено, по видимому, большей дегидратацией PtCl_6^{2-} в результате дополнительного участия в перераспределении во-

ды полярных групп молекул АОТ. Сольваторхромные эффекты комплексного аниона платины(IV) в обратных мицеллах, поверхностный слой которых состоит только из анионного АОТ, близки к нулю (табл. 3) в связи с отсутствием взаимодействия и локализацией платины в ядре мицеллы.

Таким образом, на модельных системах показано, что состояние $PtCl_6^{2-}$ в мицеллах определяется такими структурными параметрами мицелл как их заряд, состав и содержание водной псевдофазы. В положительно заряженных мицеллах комплексный анион в результате электростатического притяжения локализуется в поверхностном слое, а в отрицательно заряженных – смещается в водное ядро. При низких концентрациях водной псевдофазы и высоких содержаниях солей происходит частичная дегидратация $PtCl_6^{2-}$ и молекул ПАВ.

$PtCl_6^{2-}$ в мицеллах, образованных в условиях экстракции и реэкстракции (десолюбилизации)

Результаты, полученные на модельных системах, были использованы для исследования состояния $PtCl_6^{2-}$ в обратных мицеллах при мицеллярном концентрировании.

Изменение состава исчерпываемой фазы. Концентрирование металла на стадии реэкстракции тем выше, чем ниже w . Как следует из приведенных на рис. 1 данных увеличение концентрации Na_2SO_4 в исчерпываемой фазе вызывает уменьшение содержания воды в мицеллах. В результате происходят увеличение $\Delta\lambda_{max}$ и падение гидродинамического радиуса (рис. 2). Следовательно, электролит дегидратирует и ПАВ, и $PtCl_6^{2-}$. Отметим, что при резком увеличении $\Delta\lambda_{max}$ ($w < 5$) коэффициент распределения $PtCl_6^{2-}$ увеличивается от ~1.5 до 6 при концентрации HCl в исчерпываемой фазе 3 моль/л (при меньшем содержании кислоты коэффициент изменяется от ~0.5 до 1.3) [14]. Таким образом, с помощью регулирования состава исчерпываемой фазы формируются мицеллы со структурными параметрами, способствующими усилению взаимодействия $PtCl_6^{2-}$ с мицеллами (высокий поверхностный заряд и низкие значения w).

Экстракция $PtCl_6^{2-}$ смешанными мицеллами.

При мицеллярной экстракции $PtCl_6^{2-}$ из исчерпываемой фазы постоянного состава в условиях постепенной компенсации поверхностного заряда мицелл анионным АОТ сольваторхромный эффект вначале резко падает, затем остается постоянным (рис. 3). Коэффициент распределения при

Таблица 2. Влияние кислотно-солевого фона водной псевдофазы мицелл (c_c – концентрация NaCl, моль/л) на сольваторхромные эффекты $PtCl_6^{2-}$ ($c_1 = 0.1$ моль/л)

w	$\Delta\lambda_{max},$ нм	$r_h,$ нм	c_c	w	$\Delta\lambda_{max},$ нм	$r_h,$ нм
$c_k = 1.0$			$c_k = 1.2$			
11.1	5.6	7.1	1.0	8.3	6.8	6.2
8.7	5.5	7.9	1.0	6.2	7.0	5.9
6.9	5.4	7.2	1.0	4.4	7.8	5.7
4.9	6.0	6.1	1.0	2.8	8.8	5.0
2.4	7.8	4.5	1.0	1.4	10.2	4.2
1.3	9.8	3.6	1.0	0.7	12.6	3.6
0.6	11.2	3.3	0.2		5.5	7.3
$c_k = 1.2^*$			0.4		5.9	–
6.5	7.5	5.5	0.6	7.0	6.3	–
4.8	7.2	5.0	0.8		6.5	–
2.7	8.7	4.1	1.0		6.8	6.1
1.4	11.0	3.6				
0.7	11.9	3.3				

* Значение $[Na_2SO_4]$ равно 0.5 моль/л, в остальных случаях – нулю.

Таблица 3. Сольваторхромные эффекты $\Delta\lambda_{max}$ аниона $PtCl_6^{2-}$ в смешанных мицеллах из Неонола АФ₉₋₄ и АОТ

$c_{AOT} = 0.25$ моль/л		$c_{AOT} = 0.05$ моль/л	
w	$\Delta\lambda_{max},$ нм	w	$\Delta\lambda_{max},$ нм
$c_{AF9-4} = 0$		$c_{AF9-4} = 0.25$ моль/л	
15.2	–0.3	8.6	4.8
9.3	–0.4	7.1	4.9
3.6	–0.5	5.7	5.1
1.9	–0.3	4.7	5.9
$c_{AF9-4} = 0.25$ моль/л		3.5	7.1
5.2	2.8	2.1	8.8
(7.5)	(3.7)	1.1	11.8

Примечание. Состав водной псевдофазы: $c_1 = 0.1$ моль/л (0.05 моль/л для мицелл из АОТ), $c_k = 1.0$ моль/л. Значения w для смешанных мицелл рассчитаны на суммарное число молей ПАВ в мицелле. В скобках – значения для $c_{AOT} = 0.10$ моль/л.

этом непрерывно уменьшается для $PtBr_6^{2-}$ от ~85 до 5 и для $PtCl_6^{2-}$ от ~6 до 0.05 [14], что, вероятно, связано с уменьшением числа противоионов ДЭС, способных к обмену на $PtCl_6^{2-}$, в результате снижения поверхностного положительного заряда. Такое поведение обусловлено тем, что микрокру-

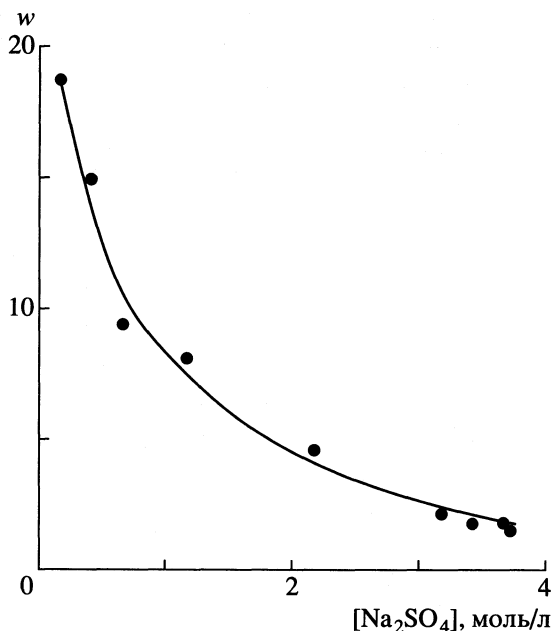


Рис. 1. Зависимость w от концентрации Na_2SO_4 в истощаемой фазе ($c_{\text{HCl}} = 3$ моль/л).

жение (протонированные оксиэтильные группы) ионов PtCl_6^{2-} , извлеченных мицеллами, при увеличении концентрации АОТ, по-видимому, изменяется незначительно.

Изменение состава органической фазы. При разбавлении обратномиецеллярного раствора n -деканом (при $w = \text{const}$) значение $\Delta\lambda_{\text{max}}$ для PtCl_6^{2-} не

изменяется в интервале концентраций Неонола АФ₉-4 от 0.25 до 0.18 моль/л, затем уменьшается. Гидродинамический радиус начинает увеличиваться при уменьшении концентрации ПАВ, начиная с ~ 0.22 моль/л (рис. 4а). Такое поведение объясняется тем, что при незначительном разбавлении мицеллярного раствора n -деканом уменьшается число мицелл при сохранении их структуры (гидродинамический радиус при этом практически не изменяется). Постоянство значений $\Delta\lambda_{\text{max}}$ в этом диапазоне свидетельствует о неизменности гидратации PtCl_6^{2-} . Дальнейшее добавление n -декана приводит к укрупнению мицелл (гидродинамический радиус растет), что обусловлено увеличением гидратации поверхностного слоя (соответственно $\Delta\lambda_{\text{max}}$ уменьшается).

Реэкстракцию водной псевдофазы из мицелл можно провести разбавлением экстракта растворителем, более полярным чем n -декан [21]. При использовании для этих целей хлороформа гидродинамический радиус непрерывно падает (рис. 4б), что связано с дегидратацией поверхностного слоя [22]. Выделение водной псевдофазы начинается при концентрациях хлороформа выше ~ 5 об. %; с этого момента отмечается рост $\Delta\lambda_{\text{max}}$. Объяснить полученные зависимости сложнее, так как с ростом концентрации хлороформа наряду с дегидратацией поверхностного слоя происходит увеличение площади (и объема), приходящейся на молекулу ПАВ [11]. В результате поверхностный слой становится более рыхлым, и расстояние между PtCl_6^{2-} и полярной группой ПАВ изменяется незначительно (при концентрации хлороформа ни-

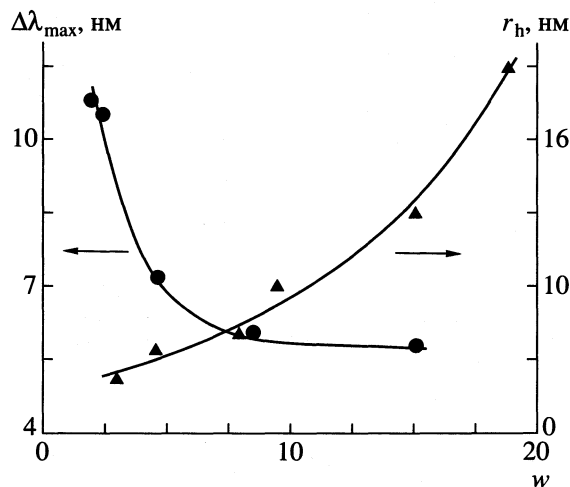


Рис. 2. Изменение $\Delta\lambda_{\text{max}}$ комплексного аниона PtCl_6^{2-} и гидродинамический радиус r_h в зависимости от w (w соответствует составу истощаемой фазы рис. 1); $c_{\text{АФ}_9-4} = 0.25$ моль/л.

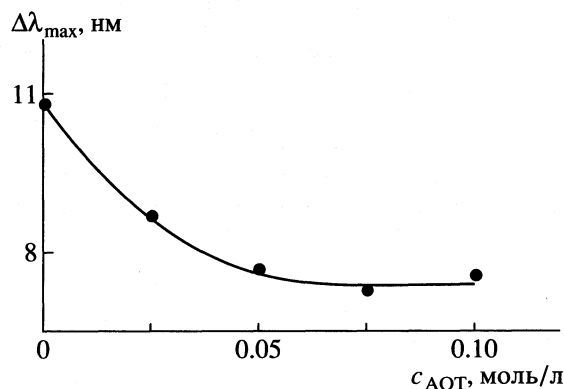


Рис. 3. Изменение $\Delta\lambda_{\text{max}}$ аниона PtCl_6^{2-} в смешанных мицеллах в условиях компенсации поверхностного заряда молекулами АОТ. Состав истощаемой фазы: 3 моль/л HCl + 3.55 моль/л Na_2SO_4 ; $c_{\text{Pt}} = 6 \times 10^{-4}$ моль/л. Состав органической фазы: 0.25 моль/л Неонола АФ₉-4 в n -декане.

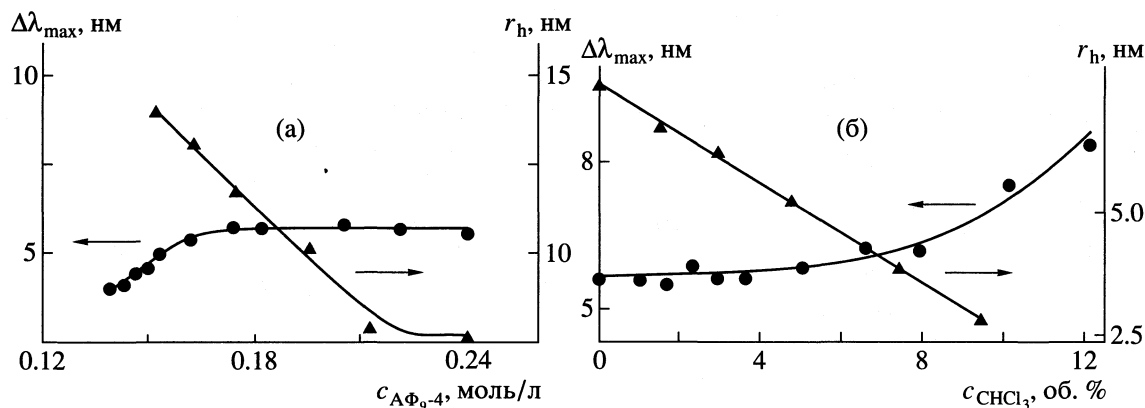


Рис. 4. Изменение $\Delta\lambda_{max}$ комплексного аниона $PtCl_6^{2-}$ и гидродинамического радиуса r_h при разбавлении мицеллярного раствора *n*-деканом (а) и хлороформом (б). Исходная концентрация водной мицеллярной псевдофазы 4.8 об. %, состав: 0.1 моль/л H_2PtCl_6 + 1 моль/л HCl.

же ~5 об. %). При дальнейшем увеличении концентрации хлороформа эти эффекты уже не компенсируют друг друга, дегидратация становится преобладающей, и значение $\Delta\lambda_{max}$ увеличивается. Часть платины при этом выделяется вместе с десольбилизованной водной фазой, другая часть остается в мицеллах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе сделана попытка исследовать взаимодействие $PtCl_6^{2-}$ с мицеллами в зависимости от их важнейших структурных параметров. Показано, что наиболее эффективными для концентрирования $PtCl_6^{2-}$ являются “сухие” ($w < 5$) маленькие мицеллы с высоким положительным поверхностным зарядом. Полученные результаты в целом подтверждают анионообменный механизм экстракции ионов $PtCl_6^{2-}$ оксипропилированными ПАВ, предложенный в [14]. Однако вопрос о детальном распределении воды между всеми компонентами обратной мицеллы остается открытым и является целью наших дальнейших экспериментальных исследований с привлечением других независимых методов, в частности, ИК-фурье-спектроскопии.

Следует также отметить, что фотон-корреляционная спектроскопия впервые использована не только как метод, позволяющий исследовать макроструктуру мицелл (размер, форму), но и как метод, позволяющий делать определенные выводы о гидратации ПАВ в поверхностном слое, т.е. о мицеллярной микроструктуре. Это важно, так как из полученных результатов следует, что знание только величин w не дает полной информации о гидратации поверхностного слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32310).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мицеллообразование, солюбилизация, микроэмульсии / Под ред. К. Миттела. М.: Мир, 1980. 597 с.
2. Schmid G. // Chem. Rev. 1992. V. 92. № 8. P. 1709.
3. Pileni M.P. // Langmuir. 1997. V. 13. № 13. P. 3266.
4. Cavacino F.P., Sbriziolo C., Liveri V.T. // J. Phys. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 2. P. 311.
5. Thomas J.K. // Chem. Rev. 1980. V. 80. № 4–6. P. 283.
6. Апанасенко В.В., Резник А.И., Соколова А.Н. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 1. С. 106.
7. Neuman R.D., Zhou N.-F., Jones J. // Sep. Sci. Technol. 1990. V. 25. № 13–15. P. 1685.
8. Булавченко А.И., Батушцева Е.К., Торгов В.Г. Способ концентрирования металлов из кислых водных сред. Патент 1805990 // Б.И. 1993. № 12. С. 158.
9. Kent E., Hatton G., Hatton T.A. // Sep. Sci. Technol. 1987. № 2–3. P. 831.
10. Adachi M., Harada M., Shioi A., Sato J. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 20. P. 7925.
11. Булавченко А.И., Батушцева Е.К., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г. // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60. № 2. С. 173.
12. Eastoe J., Fragueto G., Robinson B.H., Towey Th.F. // J. Phys. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. № 3. P. 461.
13. Kawai T., Shindo N., Kon-no K. // J. Surf. Sci. Technol. 1992. V. 8. № 2. P. 145.
14. Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Batishcheva E.K., Torgov V.G. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 20. P. 4821.
15. Yu Z.-J., Zhou N.-F., Neuman R.D. // Langmuir. 1992. V. 8. № 8. P. 1885.

16. *Schurtenberger P., Cavaco C.* // *Ibid.* 1994. V. 10. № 1. P. 100.
17. *Nishimoto J., Iwamoto E., Fujiwara T., Kumamaru T.* // *J. Phys. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993. V. 89. № 3. P. 535.
18. *Handa T., Sakai M., Makagaki M.* // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. № 8. P. 1400.
19. *Zhu D.-M., Wu X., Schelly Z.F.* // *Ibid.* 1992. V. 96. № 17. P. 7121.
20. *Ключников Р.Г.* Руководство по неорганическому синтезу. М.; Л.: Госхимиздат, 1953. 337 с.
21. *Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Batishcheva E.K., Torgov V.G.* // *Analyst.* 1997. V. 122. № 3. P. 227.
22. *Булавченко А.И., Батищева Е.К., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г.* // *Коллоидн. журн.* 1996. Т. 58. № 2. С. 163.
23. *Bulavchenko A.I., Batishcheva E.K., Torgov V.G.* // *Sep. Sci. Technol.* 1995. V. 30. № 2. P. 239.
24. *Берсукер И.Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976. 352 с.
25. *Sunamoto Y., Hamada T.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1978. V. 51. № 11. P. 3130.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183.541.128

**СОРБЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ИЗ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ
МЕТАЛЛЗАМЕЩЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

© 2001 г. И. А. Тарковская*, С. С. Ставицкая**

Национальная академия наук Украины

**Институт прикладных проблем физики и биофизики, Киев*

***Институт сорбции и проблем эндоэкологии, Киев*

Поступила в редакцию 03.07.2000 г.

Установлена повышенная сорбционная способность, селективность и каталитическая активность отдельных металлзамещенных углеродных материалов при протекании на них лигандной сорбции диоксида серы, сероводорода и сероуглерода из газовой смеси. Обсуждены причины установленных зависимостей и пути использования катионзамещенных сорбентов.

Для повышения сорбционной емкости углеродных материалов (УМ) в отношении определенных компонентов часто используется введение в их поры различных модификаторов, способных к химическому взаимодействию с сорбируемыми веществами, в частности, соединений металлов. Такие хемпоглоотители на основе активных углей широко используются в технике, в том числе, для извлечения примесей из газовой смеси (ГВС) [1–4]. Распространенным способом подобного модифицирования является пропитка УМ соответствующими растворами, часто с последующей многостадийной обработкой. При этом, связь модификаторов с поверхностью далеко не всегда является определенной, особенно в случае солей металлов, сорбция которых активными углями, как правило, относительно невысока и сопровождается побочными процессами (образованием гидроксидов, основных солей и др. [5]). Вследствие этого при пропитке обычных активных углей, обладающих преимущественно анионообменными свойствами [5], обычно только часть модификатора связывается за счет сорбции, а более или менее значительное количество активных веществ располагается многослойно во внутрипоровом пространстве. Во многих случаях извлечение примесей из ГВС такими, по существу, композиционными материалами идет по сложному, трудно расшифровываемому механизму. Результаты не всегда хорошо воспроизводятся. Наблюдаемое увеличение поглощения целевых компонентов модифицированными материалами может осуществляться за счет химического взаимодействия с модификаторами во внутрипоровом пространстве.

В [5, 6] рассматривался принципиально иной путь модифицирования УМ ионами металлов. Было выдвинуто предположение, что образующийся при ионообменном замещении протонов

кислотных поверхностных функциональных групп (ПФГ) окисленных углей (ОУ) ионами металлов-комплексообразователей поверхностный комплекс $УО-Ме^{II+}$ обычно является координационно-ненасыщенным и может служить вследствие этого адсорбционным центром для молекул отдельных веществ (L). Последние в определенных условиях будут внедряться на свободные места координационной сферы комплекса с образованием структур типа $-C-O-Ме...L_n$. Вследствие подобных взаимодействий, называемых “лигандной” сорбцией, на одном центре может сорбироваться несколько молекул (лигандов), что должно увеличивать сорбционную способность. В [5–7] была показана реальность такого механизма: на катионных формах окисленных углей лучше, чем на исходных водородных, поглощались, например, пары воды, аммиак и др.

Можно было ожидать, что при осуществлении такого механизма сорбционная способность будет связана с прочностью связи металл–лиганд $Ме...L$, и эффективность соответствующих катионзамещенных сорбентов удастся регулировать путем использования в качестве модификаторов различных металлов-комплексообразователей. При осуществлении лигандной сорбции на центрах $УО-Ме^{II+}$ может не только увеличиваться сорбция определенных веществ, но и наблюдаться их селективное поглощение из смесей с компонентами, не образующими координационных связей с катионами-комплексообразователями или образующими с ними менее прочные связи, чем целевые составляющие.

В настоящей работе исследована возможность протекания лигандной сорбции при поглощении модифицированными УМ диоксида серы, сероводорода и сероуглерода из однокомпонентных (по названному веществу) и сложных газовой смеси. При этом необходимо отметить, что, хотя

Таблица 1. Физико-химические характеристики углеродных сорбентов

Образец	W_s	$V_{ми}$	$S_{уд}$	A, ммоль/г		N, мас. %
				по HCl	по NaOH	
КАУ	0.70	0.42	750	0.58	0.10	–
КАУ-О	0.68	0.40	720	0.10	2.2	–
АР-3	0.58	0.33	730	0.64	0.20	–
АР-3-А1	0.62	0.32	680	0.95	0.10	2.0
АР-3-А2	0.64	0.34	690	1.17	0.0	2.5
АР-3-А3	0.65	0.35	670	1.40	0.0	3.2
АР-3-О	0.55	0.35	660	0.10	2.2	–
АР-3-О-Со	0.54	0.33	640	–	–	–
АР-3-О-Fe	0.52	0.31	620	–	–	–
АР-3 (Со)	0.51	0.25	630	–	–	–
АР-3 (Fe)	0.50	0.26	630	–	–	–
ПК	0.05	–	–	0.60	0.40	1.8
ПКТ-1	0.08	0.05	–	1.00	0.80	2.5
ПКТ-2	0.10	0.07	–	1.50	0.20	3.1
ПКТ-3	0.11	0.08	–	2.40	–	3.5
ПКО	0.08	0.06	–	0.40	1.60	2.7
ПКО-Со	0.10	0.08	–	–	–	1.9
УТА	0.62	0.51	720	0.62	0.25	–
УТО	0.57	0.49	690	0.15	2.35	–
УТО-Со	0.55	0.48	680	–	–	–
УТА (Со)	0.51	0.39	630	–	–	–

Обозначения: A – адсорбция; W_s – общий объем сорбционных пор по C_6H_6 , см³/г; $V_{ми}$ – объем микропор, см³/г; $S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/г; N – содержание золы.

обычные технические активные угли широко используются для поглощения этих соединений в практике, в том числе и в крупнотоннажном производстве [1–4], однако о возможности и эффективности сорбции названных соединений серы катионзамещенными формами УМ имеются лишь отрывочные сведения.

В качестве сорбентов использовали УМ с различной пористой структурой и природой поверхности (табл. 1). Исходными материалами служили промышленные угли (АР-3, КАУ) и активированные углеродные ткани (УТА) с развитой пористой структурой, а также термообработанные полукоксы (ПКТ), имеющие небольшие объемы сорбционных пор, но значительное количество основных центров [8]. Для получения катионзамещенных образцов для лигандной сорбции названные образцы УМ вначале окисляли по известным методикам [5] воздухом или азотной кислотой, а затем на их поверхность ионообменным методом [5] вводили ионы металлов – меди, железа, кобальта, никеля. Кроме этого (для сравнения) отдельные УМ модифицировали также и пропиткой азотно-кислыми солями соответствующих металлов, как

в [2, 7]. При этом были получены образцы, содержавшие по-разному связанные модифицирующие добавки в количестве 0.10–0.12 мг-ион/г (по металлу). Некоторые образцы угля АР-3 для повышения количества основных групп обрабатывали аммиаком при повышенных температурах [3, 5, 9].

Модифицированные УМ обозначали следующим образом: окисленные – УМ-О, термообработанные ПК в атмосфере азота при температурах 300, 500 и 800°C – ПКТ-1, ПКТ-2 и ПКТ-3, в атмосфере аммиака при 500, 600 и 700°C – АР-3-А1, АР-3-А2 и АР-3-А3, пропитанные солями металлов – УМ (Me), ионные формы окисленных – УМ-О-Me.

Поглощение SO_2 , H_2S и CS_2 из газовой смеси (ГВС) определяли в статических и динамических условиях общепринятыми методами [1, 2]. Концентрации сорбируемых веществ находили известными химическими или газохроматографическими методами. Для отдельных образцов проводили также и опыты по десорбции поглощенных компонентов в динамических условиях путем пропускания инертных газов (аргона, азота).

Сопоставление величин сорбции диоксида серы различными УМ с их характеристиками показывает, что более развитая пористая структура способствует увеличению сорбируемости, однако размеры и количество пор не являются определяющими факторами, о чем свидетельствует, в частности, то, что значительные количества SO_2 поглощаются и малопористыми полукоксами. Существенно большее влияние на поглощение оказывает природа поверхности УМ. Как и следовало ожидать, сорбируемость SO_2 активированными УМ всегда выше, чем для соответствующих окисленных форм (табл. 2). При этом для УМ одинакового происхождения, но по-разному приготовленных, сорбция диоксида серы прямо зависит от количества основных центров, характеризовавшегося сорбцией HCl из водных растворов (рис. 1). Это наблюдалось (рис. 1, табл. 2) как для углей, у которых увеличение количества основных центров достигалось за счет разной степени активации, так и для образцов, специально модифицированных в атмосфере аммиака, а также и для термообработанных полукоксов с ростом в них содержания структурного азота, который, как следует из [10], способствует увеличению основности поверхности.

Описанные зависимости так же, как и данные работ [2, 3], свидетельствуют о существенной роли химических взаимодействий при поглощении диоксида серы и немодифицированными УМ. В сравнимых условиях наиболее высокая поглощательная способность наблюдается при использовании катионзамещенных форм окисленных углей (табл. 2). В большинстве случаев величины сорбции SO_2 превышали соответствующие значения не только для водородных форм окисленных углей, но и для исходных неокисленных УМ. При этом сорбция заметно зависела от природы модифицирующих катионов.

Установленные зависимости свидетельствуют о том, что на катионзамещенных формах окисленных углей, по всей видимости, осуществляется лигандная сорбция. Различия величин сорбции на разных катионных формах связаны, вероятно, с относительной прочностью координационных связей $\text{Me}\dots\text{SO}_2$ в образующемся поверхностном комплексе [11, 12]. Сравнение сорбионной способности катионзамещенных форм и УМ, в которые легирующие катионы металлов вводились методом пропитки, показало (табл. 2), что в некоторых случаях последние даже при большем содержании модификаторов показывают значительно меньшее время защитного действия в отношении SO_2 при сорбции из ГВС. По всей видимости, на сложном активном центре $\text{OU-Me}^{\text{II}+}$, где в комплексообразовании может участвовать и углеродная матрица [5], создаются более благоприятные условия для сорбции, чем при взаимодействии диоксида серы с солями металлов внутривещного пространства.

Таблица 2. Время защитного действия (мин) в отношении диоксида серы и сероводорода при сорбции различными углеродными материалами

Сорбент	SO_2		H_2S	
	I	II	I	II
AP-3	82	38	70	29
AP-3 (Cu)	85	54	71	48
AP-3 (Fe)	90	–	75	–
AP-3 (Co)	78	–	–	–
AP-3-O-H	45	28	34	15
AP-3-O-Cu	110	105	91	90
AP-3-O-Fe	180	180	145	140
AP-3-O-Co	132	130	–	–
ПКТ-1	102	–	84	–
ПКТ-2	124	–	97	–
ПКТ-3	142	–	115	–
ПКО-H	30	–	28	–
ПКО-Fe	132	–	115	–
ПКО-Co	122	–	108	–
УТА	72	60	61	50
УТА (Co)	84	62	69	54
УТО-H	31	–	32	–
УТО-Cu	88	85	62	61
УТО-Fe	115	110	105	109
УТО-Co	104	98	98	97

Примечание. Количество сорбента – 2 г; концентрация SO_2 или H_2S в ГВС – 0,2 об. %; скорость пропускания – 250 мл/мин через колонку диаметром 1,0 см и высотой слоя сорбента 7 см; I – сорбция из однокомпонентной ГВС (содержащей только SO_2 или H_2S), II – сорбция из ГВС, содержащей метан в соотношении (по массе) SO_2 (H_2S) : метан = 1 : 20.

В качестве системы для выявления возможности селективного поглощения диоксида серы была выбрана смесь, содержащая большой избыток метана – SO_2 : CH_4 = 1 : 20 (по массе), исходя из того, что углеводороды намного менее склонны к образованию координационных связей с модифицирующими ионами металлов [11, 12]. Изучение системы SO_2 – CH_4 имеет и практическое значение, так как соединения серы являются каталитическими “ядами” для чувствительных элементов датчиков на содержание метана в ГВС в соответствующих газоанализаторах.)

Опыты показали (табл. 2), что при наличии большого избытка метана сорбция SO_2 немодифицированными УМ значительно уменьшается. Существенное снижение наблюдается и при использовании пропитанных углей и тканей. Однако время защитного действия по отношению к SO_2 катионзамещенных (Fe-, Cu- и Co-) форм окисленных углей и тканей практически не изменяется.

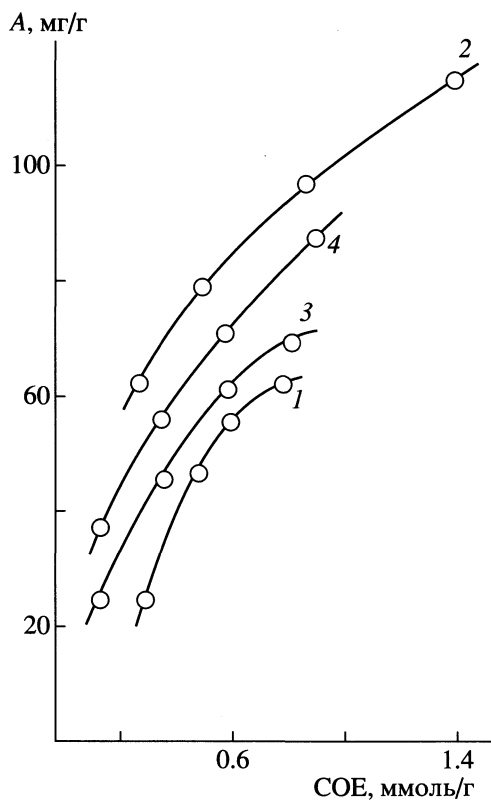


Рис. 1. Статическая сорбция (A) диоксида серы из ГВС различными УМ: на основе AP-3 (1), AP-3A (2), УТА (3) и ПКТ (4) с разным количеством основных групп (COE).

Аналогичные результаты были получены при изучении сорбции исходными и модифицированными образцами УМ примесей сероводорода из ГВС. Действительно, хотя УМ с большим количе-

ством основных центров обладают заметными преимуществами при поглощении H_2S по сравнению с соответствующими окисленными образцами, ионообменное модифицирование ОУ катионами металлов намного увеличивает их сорбционную способность. На рис. 2 это продемонстрировано на примере сорбции сероводорода катионзамещенными формами углеродных тканей. Для других УМ получены аналогичные зависимости. Металлзамещенные (Cu-, Fe-, Co-) образцы так же, как и в случае SO_2 , проявляют высокую селективность к H_2S при сорбции в присутствии больших избытков метана (табл. 2).

Влияние присутствия паров воды на сорбцию диоксида серы и сероводорода катионзамещенными формами неоднозначно: для некоторых образцов поглощение увеличивается, как и для немодифицированных углей [3], для некоторых – уменьшается. Возможно это связано с конкуренцией за места в координационной сфере. Однако вопрос этот требует дополнительных исследований.

При исследовании сорбции различными УМ паров сероуглерода прямой зависимости между сорбируемостью и количеством основных групп найдено не было, однако окисленные образцы тоже проявляли заметно меньшую способность к поглощению CS_2 . Введение на их поверхность катионов металлов так же, как и в описанных выше случаях, значительно увеличивало степень удаления CS_2^* из ГВС (рис. 3, табл. 3). (Поглощение CS_2 из ГВС определяли обычно в колонках, содержащих 3–5 cm^3 сорбента, при постоянной скорости газового потока 200–250 мл/мин. Исходная концентрация CS_2 составляла 100 ml/m^3 .)

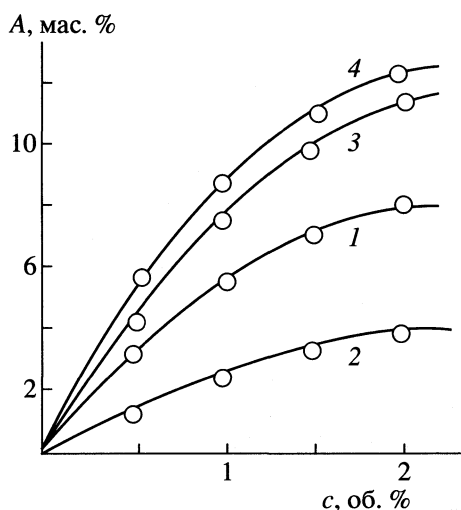


Рис. 2. Статическая сорбция сероводорода (A) из ГВС образцами УТА (1), УТО (2), УТО-Cu (3) и УТО-Fe (4); c – концентрация адсорбата (об. %).

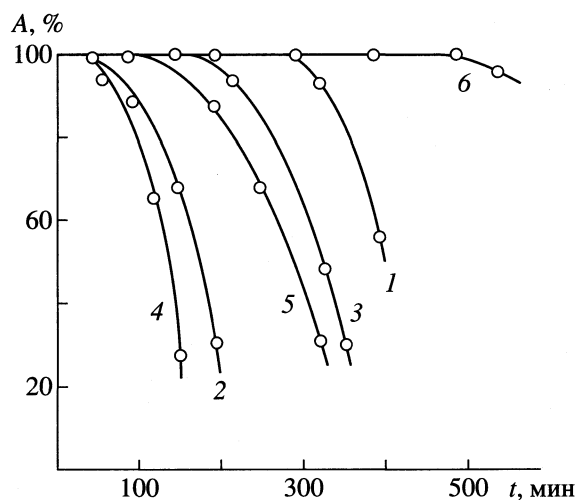


Рис. 3. Динамическая сорбция сероуглерода из ГВС различными УМ при 20°C: углем КАУ (1), КАУ-О (2), AP-3 (3), AP-3-О (4), AP-3 (Fe пр.) (5), AP-3-О-Fe (6); t – время опыта.

Можно было ожидать, что кроме сорбции при взаимодействии названных соединений серы с УМ могут наблюдаться и каталитические превращения. Известно [13], что металлзамещенные формы ОУ проявляют высокую каталитическую активность во многих окислительно-восстановительных реакциях, в том числе и при окислении исследуемых соединений серы в присутствии как кислорода воздуха, так и других окислителей [13].

Проведенные в настоящей работе для некоторых образцов опыты по десорбции показали правильность высказанных выше соображений о роли химических взаимодействий и поверхностного комплексообразования при поглощении соединений серы. Было найдено, в частности, что при использовании катионзамещенных форм практически во всех случаях лишь небольшая часть (10–15%) изученных соединений может быть десорбирована в неизменном виде, основное же количество вещества остается прочно связанным с сорбентом или подвергается каталитическим превращениям. Об этом свидетельствует наличие продуктов окисления в газовых смесях после десорбции и в отработанных углях. Следует отметить, что химические превращения наблюдаются при поглощении диоксида серы и, особенно, сероводорода даже при низких (комнатных) температурах, но продукты окисления остаются связанными с УМ, так что на “защитном действии” сорбентов эти процессы не отражаются.

Опыты по десорбции подтверждают, что взаимодействие сероуглерода с УМ протекает несколько по-иному (табл. 3), чем в случае диоксида серы и сероводорода. Было найдено, что сероуглерод, поглощенный немодифицированными активными углями, может быть полностью десорбирован при пропуске азота при повышенных температурах (100°C). Важно отметить, что на одном и том же образце может быть проведено несколько циклов сорбции–десорбции практически без изменения сорбционной способности, что подтверждает отсутствие в этом случае химических превращений. При поглощении CS₂ окисленными углями величины сорбции меньше по сравнению с АУ, но значительный процент CS₂ прочно удерживается на поверхности. Еще большие количества сорбированного CS₂ не удаляются в таких условиях с поверхности катионзамещенных ОУ. Исследования показали также, что при температурах выше 120°C наблюдается каталитическое окисление сероуглерода: в отходящих газах обнаруживаются оксиды серы и углекислота. Этот процесс происходит и на немодифицированных АУ, но в присутствии сорбированных катионов окисление идет намного интенсивнее.

Сорбция CS₂ в присутствии паров воды уменьшается (табл. 3). Появление продуктов окисления при взаимодействии с катионзамещенными фор-

Таблица 3. Сорбция сероуглерода исходным и модифицированными образцами на основе угля AP-3

Сорбент	<i>t</i> , °C	<i>S</i> , мг	<i>d</i> , %	<i>P</i>	<i>c</i> , мг/м ³
ГВС					
AP-3	20	450	100	нет	1
	20 (2)	440	100	нет	1
	20 (3)	450	100	нет	1
	80	120	95	нет	1
	130	180	62	+	1
ГВС + O ₃					
AP-3-O	20	420	95	нет	1
	80	490	90	нет	1
	130	580	62	+	1
AP-3 (Co)	20	40	45	нет	1
	80	500	40	нет	0.1
	130	220	35	+	0.1
AP-3-O-Co	20	280	28	+	0.1
	80	600	32	нет	0.1
	130	360	25	+	0.1
AP-3-O-Fe	20	380	22	+	0.1
	80	530	15	+	<0.1
	130	550	10	+	<0.1
ГВС + H ₂ O					
AP-3-O-Co	20	450	30	нет	0.1
AP-3 (Fe)	20	550	35	нет	1
AP-3-O-Fe	20	700	28	нет	<0.1
	80	510	18	+	<0.1
	130	490	12	+	<0.1
	20	490	25	нет	<0.1

Примечание. Проведен один цикл сорбции–десорбции, (2), (3) – два, три цикла соответственно.

Сорбировалось сероуглерода – *S*, десорбировалось – *d*; *P* – наличие продуктов окисления, *c* – проскоковая концентрация.

мами начинается при более низких температурах, чем для АУ (табл. 3), что свидетельствует, на наш взгляд, о том, что такие УМ являются более активными катализаторами окисления CS₂. Добавление в ГВС озона при повышенных температурах увеличивает удаление CS₂, степень увеличения на катионзамещенных углях более значительна, чем на немодифицированных. Обращает на себя внимание и тот факт, что проскоковая концентрация после сорбции (превращения) на катионзамещенных формах значительно меньшая, чем при поглощении на обычных АУ (табл. 3), т.е. при их использовании может быть достигнута существенно большая глубина очистки.

Как следует из данных табл. 1, характеристики пористой структуры ОУ несколько снижены по сравнению с исходными АУ, однако уменьшение

сорбции сероуглерода на ОУ, вероятно, связано не только с этим или, скажем, с блокированием входов в поры, но и с химическими процессами, так как в этом случае значительные количества CS_2 поглощаются необратимо. Вопрос о причинах таких взаимодействий требует дальнейших исследований.

Полученные данные свидетельствуют о том, что катионзамещенными формами ОУ сероуглерод поглощается так же, как и описанные выше соединения серы, за счет, главным образом, лигандной сорбции с образованием поверхностного комплекса $-C-O-Me...(CS_2)_n$. О том, что в увеличении сорбции и каталитического окисления важную роль играет именно поверхностный комплекс $-C-O-Me...$ свидетельствует и то, что на образцах, полученных пропиткой АУ солями металлов, где такие же количества легирующих металлов связаны по-иному, и величины сорбции, и количества необратимо сорбирующегося сероуглерода заметно меньше (табл. 3). Такие явления наблюдаются на различных углеродных материалах.

Уменьшение времени защитного действия при поглощении из увлажненной смеси, вероятно, связано с возможностью конкурентной сорбции молекул воды (образования комплекса $-C-O-Me...(CS_2)_n(H_2O)_m$). Увеличение степени сорбции (превращения) в присутствии озона, видимо, обусловлено возможностью тесного взаимодействия окислителя и субстрата (сероуглерода) в поверхностном комплексе $-C-O-Me...(CS_2)_n(O_3)_m$ и связанного с этим усиления каталитического действия катионзамещенных углей (аналогично [13]).

Таким образом, для создания углеродных материалов с повышенной емкостью и селективностью в отношении определенных веществ, в частности соединений серы, целесообразно модифицировать их введением катионов металлов в состав поверхностных функциональных групп. При этом, на наш взгляд, преимуществом такого модифицирования является даже не столько увеличение величин сорбции соединений серы, сколько возможность избирательной сорбции из смесей, содержащих вещества, менее склонные к образованию координационных связей с ионами металлов. Полученные результаты показывают также, что, учитывая сложность взаимодействия

(возможность каталитических превращений), а также определенные трудности при десорбции поглощенных соединений, модифицированные таким способом УМ не следует рекомендовать для применения в традиционных технологиях сероочистки [1–3]. Однако можно ожидать высокой эффективности таких материалов (особенно углеродных тканей) и существенных преимуществ перед немодифицированными при использовании их в системах тонкой очистки воздуха, для защиты от вредного воздействия соединений серы катализаторов, чувствительных элементов (датчиков) газоанализаторов и иных приборов, различных изделий и т.п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кельцев Н.В. Основы сорбционной техники. М.: Химия, 1984. С. 592.
2. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. С. 215.
3. Ануров С.А. Физико-химические основы и технология углесорбционной очистки газовых потоков от диоксида серы: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева, 1993. 32 с.
4. Лоскутов А.И., Хлопотов М.Н. // Адсорбция и адсорбенты. 1982. Вып. 10. С. 14. С. 28.
5. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наук. Думка, 1981. С. 198.
6. Тарковская И.А., Томашевская А.Н. // Адсорбция и адсорбенты. 1984. Вып. 12. С. 3.
7. Тарковская И.А., Томашевская А.Н., Ставицкая С.С. и др. // Хим. технология. 1991. № 2. С. 14.
8. Тарковская И.А., Гоба В.Е., Томашевская А.Н. и др. // Углеродные сорбенты и их применение в промышленности. М.: Химия, 1983. С. 205.
9. Лоскутов А.И., Кузин И.А. // Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука, 1968. С. 95.
10. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Стрелко В.В. и др. // Адсорбция и адсорбенты. 1983. Вып. 11. С. 68.
11. Гринберг А.А. Введение в химию координационных соединений. М.: Химия, 1966. С. 241.
12. Stability constants of metal-ion complexes. Const. Inorganic ligands // Compiled by L.G. Sillen. L.; Oxford: Alden Press, 1971. P. 234.
13. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Лукьянчук В.М. и др. // Химия и технология воды. 1993. Т. 15. № 7–8. С. 578.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.182.6

**РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ ИОНООБМЕННОГО РАВНОВЕСИЯ
СУЛЬФОКАТИОНИТОВОЙ МЕМБРАНЫ МК-40
ПО ДАННЫМ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

© 2001 г. Н. П. Гнусин, Л. В. Карпенко, О. А. Демина, Н. П. Березина

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступила в редакцию 17.07.2000 г.

Предложен метод определения кажущейся константы ионообменного равновесия для сульфокатионитовой мембраны МК-40 в водных растворах хлоридов щелочных металлов с соляной кислотой. Принцип метода основан на переменноточковых измерениях электросопротивления мембраны, приведенной в равновесие с соответствующими растворами электролитов. Это позволяет получить расчетные уравнения, учитывающие ионный состав мембраны и ее структурную неоднородность. Обсуждены варианты кондуктометрического метода. Показано, что результаты расчета константы ионообменного равновесия по данным кондуктометрических измерений согласуются с данными независимых аналитических определений.

Изучение ионообменных равновесий дает возможность определить кажущиеся и истинные константы ионного обмена, коэффициенты распределения ионов между фазой ионита и раствора и выявить влияние структурных особенностей полимера и природы функциональных групп на ионный состав ионита. Эта информация необходима для прогнозирования эффективности процессов разделения ионов не только в условиях равновесия, но и при протекании электрического тока – в процессах электролиза или мембранного электролиза. Эффективность электромембранных процессов разделения ионов в первую очередь определяется проводящими и селективными свойствами ионообменных мембран.

Оценка селективных и сорбционных свойств традиционно осуществляется с помощью трудоемких методов химического анализа. В то же время методы измерения проводящих свойств мембран хорошо разработаны и, как правило, инструментально доступны. Поэтому кондуктометрические методы используют для определения термодинамических параметров систем ионит–раствор или ионообменная мембрана–раствор [1, 2]. Так, в [2] для оценки ионного состава мембраны использовали данные по изучению концентрационных зависимостей удельной электропроводности (κ) в индивидуальных растворах электролитов и их смесях. Применение высокочастотных методов кондуктометрии открывает новые возможности для корректной оценки характеристик ионообменного равновесия, так как измерение активной части импеданса мембраны, уравновешенной с раствором электролита, в этом случае не нарушает состояния равновесия в системе.

Целью настоящей работы была разработка определения метода константы ионообменного равновесия на примере измерений концентрационных зависимостей ионообменной мембраны МК-40 в растворах HCl, NaCl, LiCl, KCl и их смесях. Вывод расчетных уравнений базируется на традиционном уравнении Никольского [3] и уравнениях обобщенной проводимости структурно-неоднородных сред [4].

Для катионообменной мембраны, находящейся в равновесии со смесью двух бинарных электролитов, имеющих общий анион (например Cl⁻) уравнение реакции обмена имеет вид



Если мембрана, например, приведена в равновесие со смесью HCl и MeCl, то связь между концентрациями обменивающихся противоионов в растворе и гелевой фазе ионита [3] определяется уравнением Никольского:

$$Q_{Me}/Q_H = K c_{Me} \gamma_{Me} / c_H \gamma_H, \quad (2)$$

где K – константа ионообменного равновесия; c_H , c_{Me} – концентрация ионов H⁺ и Me⁺ в растворе; Q_H , Q_{Me} – обменная емкость мембраны, т.е. концентрации ионов в гелевой фазе ионита; γ_{Me} , γ_H – коэффициенты активности противоионов в растворе.

Предполагая, что в исследуемой области концентраций выполняется первое приближение теории Дебая–Хюккеля [5], уравнение (2) можно записать в виде

$$Q_{Me}/Q_H = K c_{Me}/c_H. \quad (3)$$

Выразим концентрации ионов в фазе раствора и мембраны их эквивалентными долями $\alpha_H = c_H/c_0$; $\alpha_{Me} = c_{Me}/c_0$; $\beta_H = Q_H/Q_0$; $\beta_{Me} = Q_{Me}/Q_0$; где c_0 – об-

шая концентрация равновесного раствора; Q_0 – полная обменная емкость мембраны. Учитывая, что $\alpha_{Me} + \alpha_H = 1$ и $\beta_{Me} + \beta_H = 1$ (в мембране МК-40 сорбированный электролит составляет доли процента от общей емкости при 0.1 н. равновесном растворе и не более 5% при 1.0 н. растворе [2]. Поэтому его присутствием можно пренебречь), из выражения (3) получим изотерму равновесия в виде уравнения:

$$\beta_{Me} = ((1/\alpha_{Me} - 1)/K + 1)^{-1}. \quad (4)$$

Согласно двухфазной модели неоднородности ионообменных материалов [4] электропроводность мембраны, уравновешенной в смешанном растворе электролитов κ_Σ , можно представить в виде зависимости

$$\kappa_\Sigma = \bar{\kappa}_\Sigma f_\Sigma \kappa_{sol}^{(1-f_\Sigma)}, \quad (5)$$

где κ_Σ – электропроводность мембраны и раствора в точке изоэлектропроводности, κ_{sol} – удельная электропроводность равновесного раствора, f_Σ – объемная доля гелевой части мембраны, $(1 - f_\Sigma)$ – объемная доля межгелевого раствора.

Электропроводность геля в условиях изоэлектропроводности зависит от содержания в нем каждого противоиона и его способности проводить ток. Если предположить, что каждая часть гелевой фазы в форме соответствующего противоиона сохраняет свою способность проводить ток независимо от эквивалентной доли, то для электропроводности в изопроводящей точке можно написать равенство

$$\bar{\kappa}_\Sigma = \bar{\kappa}_H(1 - \beta_{Me}) + \bar{\kappa}_{Me}\beta_{Me}, \quad (6)$$

где $\bar{\kappa}_{Me}$, $\bar{\kappa}_H$ – электропроводность в точке изопроводности мембраны в растворах MeCl и HCl.

Исследования структурных особенностей ионообменных мембран [6] показывают, что объемная доля внутреннего раствора в материале не зависит от формы ионита, так что в нашем случае должно было бы иметь место равенство $f_H = f_{Me} = f_\Sigma$ (f_H, f_{Me} – объемные доли гелевой фазы мембраны для индивидуальных растворов электролитов, в общем случае f). Но часто это равенство, по-видимому из-за отличий в набухаемости разных форм мембран, не соблюдается. В этом случае можно воспользоваться способом усреднения

$$f_\Sigma = f_H(1 - \beta_{Me}) + f_{Me}\beta_{Me}. \quad (7)$$

Электропроводность раствора вычисляется по уравнению

$$\kappa_{sol} = (\lambda_H(1 - \alpha_{Me}) + \lambda_{Me}\alpha_{Me} + \lambda_{Cl})c_0, \quad (8)$$

где $\lambda_H, \lambda_{Me}, \lambda_{Cl}$ – эквивалентные электропроводности соответствующих ионов в растворе. При этом предполагается, что электролиты диссоциированы полностью.

Вычисление константы Никольского опирается на совокупность уравнений (4)–(8). В связи с тем, что дробное число β_{Na} входит как в основание чисел (6), так и в показатель степени (5), решить систему указанных уравнений алгебраическими методами не представляется возможным. Но эта проблема может быть решена с помощью компьютера. В качестве исходных величин при расчете используются данные, взятые из справочников или измеренные экспериментально: $\bar{\kappa}_H, \bar{\kappa}_{Me}, f_H, f_{Me}, \lambda_H, \lambda_{Me}, \lambda_{Cl}, c_0, \alpha_{Me}, \kappa_\Sigma$. Алгоритм решения вначале предусматривает задание пробного значения константы Никольского K и использование вышеперечисленных величин. Из (4) вычисляется β_{Me} , которая в свою очередь используется для вычисления по (6) величины $\bar{\kappa}_\Sigma$. Далее с помощью (7) и (8) рассчитываются значения параметров f_Σ и κ_{sol} , необходимые для получения из соотношения (5) значения κ_Σ . Использование метода последовательных приближений дает возможность подобрать искомую константу, отвечающую равенству рассчитанного и измеренного значения электропроводности мембраны в смеси электролитов κ_Σ .

Другой способ расчета константы Никольского связан с экспериментальным нахождением координат точек изоэлектропроводности мембраны в индивидуальных растворах и определением изопроводности мембраны в гетероионной форме (способ II). В этом случае, сохраняя все сделанные выше приближения, можно воспользоваться выражением для константы ионного обмена, вытекающим из (4)

$$K = (1/\alpha_{Me} - 1)/(1/\beta_{Me} - 1), \quad (9)$$

в котором расчет β_{Me} проводится по уравнению (6)

$$\beta_{Me} = (\bar{\kappa}_H - \bar{\kappa}_\Sigma)/(\bar{\kappa}_H - \bar{\kappa}_{Me}). \quad (10)$$

С целью проверки предложенного подхода в настоящей работе исследовались проводящие свойства сульфокатионитовой мембраны МК-40 в растворах LiCl, NaCl, KCl, HCl и эквимольных смесях хлоридов Li, Na, K с соляной кислотой в диапазоне концентраций от 0.001 до 0.2 М. Также была изучена электропроводность (ЭП) мембраны МК-40 в зависимости от эквивалентной доли ионов $Na^+(\alpha_{Na})$ в смеси NaCl : HCl при общей концентрации раствора 0.1 М. Выбор этих систем определялся большим интересом в последние годы к исследованиям электротранспортных свойств мембран в кислых растворах электролитов, а также к процессам мембранного разделения в запрещенных режимах. В этих случаях ионообменные мембраны оказываются в смешанных формах (при этом подвижность в них ионов водорода выше, чем других ионов), как и в водных растворах электролитов. В настоящее время взаимосвязь электротранспортных и сорбционных свойств

ионообменных материалов в растворах кислот изучена недостаточно. С другой стороны, системы бинарных электролитов часто используют в физико-химии ионообменных мембран, так как гидратационные характеристики и подвижности ионов этого ряда в растворах хорошо известны. Кроме того, термодинамические уравнения не содержат стехиометрических коэффициентов, что упрощает их использование в расчетах.

Образцы мембран МК-40 подготавливались к работе путем химического кондиционирования, согласно методике [7], после чего они находились в H^+ -форме. Для исследования концентрационных зависимостей удельной электропроводности МК-40 было взято четыре партии мембран по пять образцов. На одной из них была измерена зависимость κ в растворах HCl , на остальных – сначала зависимости κ в растворах хлоридов металлов, а затем в эквимольярных смесях соответствующей соли $MeCl$ с соляной кислотой. Перед исследованием в растворах $MeCl$ образцы помещались на 40 ч в 2 н раствор хлорида соответствующего металла, а затем отмывались дистиллированной водой от сорбированного электролита. Для перевода в гетероионную форму (Me^+/H^+) образцы мембраны помещались на 48 ч в раствор, содержащий 1 моль/л $MeCl$ и 1 моль/л HCl , после чего также отмывались дистиллированной водой. Установление равновесного распределения ионов между образцами мембраны и исследуемым раствором контролировалось кондуктометрическим методом. Равновесие считалось достигнутым, если сопротивление раствора над образцами не отличалось от сопротивления исходного раствора.

Величина статической обменной емкости мембраны (Q) определялась по общепринятой методике [8]. Для независимого экспериментального определения константы ионного обмена протона на ион щелочного металла был выбран статический метод. Образцы мембран массой 2–3 г в H^+ -форме, тщательно промытые водой, уравнивались с 50 мл 0.1 М раствора хлорида металла. После установления равновесия (48 ч) проводилось разделение фаз мембраны и раствора, в последнем титриметрическим методом определялась концентрация ионов H^+ . Константа обмена рассчитывалась по формуле [9]

$$K = \frac{Vc_H^2}{(gQ - Vc_H)(c_0 - c_H)}, \quad (11)$$

где g – навеска ионита; V – объем раствора.

Измерение поперечного сопротивления образцов (R) осуществлялось ртутно-контактным методом при частотах переменного тока порядка 200 кГц [10]. Расчет удельной электропроводности мембран проводился по формуле:

$$\kappa = l/RS, \quad (12)$$

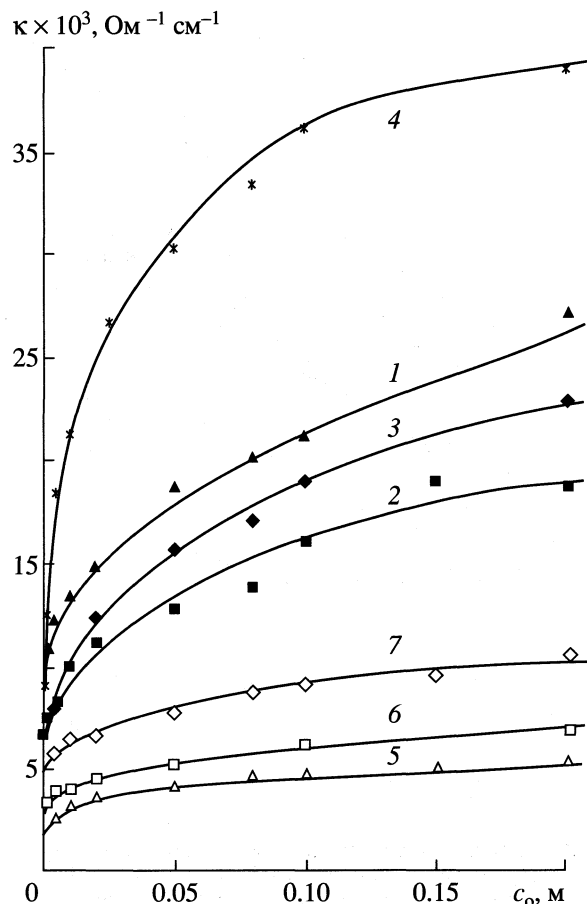


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембраны МК-40 в растворах бинарных электролитов и их эквимольярных смесях: $HCl : LiCl$ (1), $HCl : NaCl$ (2), $HCl : KCl$ (3), HCl (4), $LiCl$ (5), $NaCl$ (6), KCl (7).

где l – толщина образца; S – площадь мембраны. Максимальная погрешность измерений электропроводности мембран не превышала 5%.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности мембраны МК-40 в растворах $LiCl$, $NaCl$, KCl , HCl и эквимольярных смесях хлоридов Li , Na , K с HCl . Исследованные концентрационные зависимости ЭП мембраны МК-40 во всем диапазоне концентраций различаются по значению электропроводности в зависимости от ионной формы. При сравнении гомионных форм мембран видно, что наиболее высокой электропроводностью во всем диапазоне концентраций обладает H^+ -форма мембраны, что согласуется с данными, полученными для мембраны МК-40.

По подвижности в растворе ионы щелочных металлов располагаются в следующем ряду: $K^+ > Na^+ > Li^+$. Тот же ряд сохраняется и для ЭП мембран в соответствующих ионных формах во всей исследованной области концентраций, что согла-

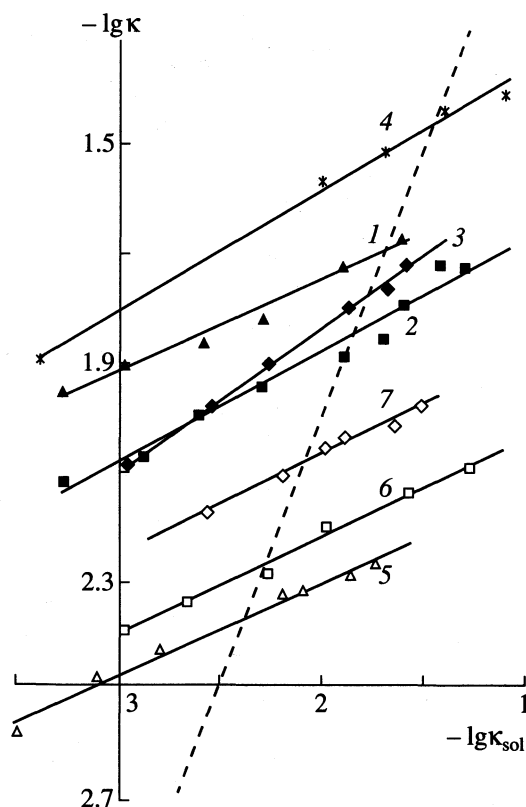


Рис. 2. Билогарифмические зависимости удельной электропроводности мембраны МК-40 в растворах бинарных электролитов и их эквимольных смесях. Пунктирная линия построена для случаев $\lg \kappa = \lg \kappa_{\text{sol}}$. Обозначения см. рис. 1, табл. 1.

судется с литературными данными для этого типа гетерогенных мембран [11]. При исследовании проводящих свойств мембраны МК-40 в смесях было обнаружено явление нарушения ряда изменения ЭП: $\text{Li}^+/\text{H}^+ > \text{K}^+/\text{H}^+ > \text{Na}^+/\text{H}^+$. Так, в смеси $\text{LiCl} : \text{HCl}$ наблюдаются более высокие значения ЭП, чем в смесях $\text{KCl} : \text{HCl}$ и $\text{NaCl} : \text{HCl}$ во всем исследованном интервале концентраций. По-видимому, этот эффект связан с более высокой обменной сорбцией H^+ в случае смеси $\text{LiCl} : \text{HCl}$ по

сравнению с $\text{KCl} : \text{HCl}$ и $\text{NaCl} : \text{HCl}$ [12]. Другой причиной может быть наличие более развитой гидратной оболочки вблизи ионов Li^+ , что облегчает движение протонов по эстафетному механизму [5].

Для определения координат точек изопроводимости ($\bar{\kappa}$, c_{iso} – концентрация равновесного раствора в точке изопроводимости) и параметров структурной неоднородности f и $(1-f)$, необходимых для расчета константы ионообменного равновесия, были построены билогарифмические зависимости $\lg \kappa - \lg \kappa_{\text{sol}}$ для всех исследованных систем (рис. 2). Электропроводность растворов для смесей электролитов определялась по (8). Нанесение на график прямой, отвечающей условию $\lg \kappa = \lg \kappa_{\text{sol}}$ (пунктирная линия), позволяет по точкам пересечения с линиями $\lg \kappa - \lg \kappa_{\text{sol}}$ определить координаты точек изопроводимости для всех исследованных систем. Аппроксимационные уравнения для зависимостей $\lg \kappa - \lg \kappa_{\text{sol}}$ находились для каждого образца с помощью программы EXCEL на IBM PC. В табл. 1 представлены усредненные значения (по пяти образцам) координат точек изопроводимости мембраны МК-40 для изученных растворов, значения долей гелевых участков (f) и межгелевых промежутков $(1-f)$.

Данные, представленные в табл. 1 и на рис. 1, использованы для определения констант ионообменного равновесия с помощью уравнений (4)–(8). Расчет выполнен с помощью программ, составленных на языке BASIC, на IBM PC. Для расчета констант обмена I способом использовали значения удельной электропроводности пяти образцов мембран при всех изученных концентрациях эквимольных смесей. Средние значения констант, полученных I способом, представлены в табл. 2.

Результаты определения констант II способом, в котором использовали значения ЭП в точках изоэлектропроводности в гомоионных и смешанных формах, и значения констант, определенных в статических условиях эксперимента и рассчитанных по формуле (9), также представлены в табл. 2. Два предложенных метода оценки

Таблица 1. Координаты точек изопроводимости и структурные параметры мембраны МК-40

Раствор (1 : 1)	$\bar{\kappa} \times 10^3, \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$c_{\text{iso}} \times 10^2, \text{моль/л}$	f	$(1-f)$
$\text{HCl} : \text{LiCl}$ (1)	19.95 ± 0.39	8.10 ± 0.16	0.83 ± 0.02	0.17 ± 0.02
$\text{HCl} : \text{NaCl}$ (2)	14.00 ± 0.28	5.62 ± 0.11	0.79 ± 0.01	0.21 ± 0.01
$\text{HCl} : \text{KCl}$ (3)	16.56 ± 0.28	6.26 ± 0.09	0.73 ± 0.01	0.27 ± 0.01
HCl (4)	34.02 ± 0.28	8.60 ± 0.08	0.77 ± 0.01	0.23 ± 0.01
LiCl (5)	4.19 ± 0.07	5.20 ± 0.09	0.83 ± 0.01	0.17 ± 0.01
NaCl (6)	5.27 ± 0.09	4.92 ± 0.10	0.82 ± 0.01	0.18 ± 0.01
KCl (7)	8.25 ± 0.20	6.36 ± 0.18	0.82 ± 0.01	0.18 ± 0.01

Таблица 2. Значения констант ионообменного равновесия для мембраны МК-40, полученные разными методами

Система	K (I)	K (II)	K (анал.)
Li^+/H^+	0.87 ± 0.05	0.89 ± 0.03	0.86 ± 0.05
Na^+/H^+	2.03 ± 0.30	2.30 ± 0.08	2.10 ± 0.05
K^+/H^+	2.15 ± 0.16	2.01 ± 0.05	2.45 ± 0.12

Обозначения: I, II – способы расчета констант обмена (K).

констант равновесия по данным электропроводности достаточно хорошо согласуются как между собой, так и с результатами независимых экспериментов по определению константы аналитическим способом. Следует отметить, что полученные значения константы K согласуются с усредненным значением константы ионообменного равновесия, приведенными для катионита КУ-2*8 в смеси HCl-KCl в [13].

Если константа ионообменного равновесия двух однозарядных ионов и электропроводность мембраны в гомоионных формах известны, то уравнения (4)–(8) можно использовать для оценки

удельной электропроводности материала в смешанных растворах при других соотношениях и концентрациях электролитов. На рис. 3 представлена диаграмма зависимости электропроводности равновесного электролита и мембраны в 0.1 н. $\text{NaCl} : \text{HCl}$ от эквивалентной доли ионов Na^+ в растворе, которая была рассчитана согласно уравнениям (3а). Сплошная линия рассчитана по уравнениям (4)–(8) с использованием среднего значения полученных констант ионного равновесия для системы Na^+/H^+ . Экспериментальные значения K хорошо согласуются с расчетными (рис. 3).

Таким образом, об избирательности поглощения ионов в ионообменном материале можно судить по результатам исследования концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембран в гомоионных и гетероионных формах. Если же определены точки изопроводимости в гомоионных формах и константа ионного обмена, то можно оценить удельную электропроводность мембран в смешанных растворах электролитов и при других составах равновесного раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-96024) и Администрации Краснодарского Края.

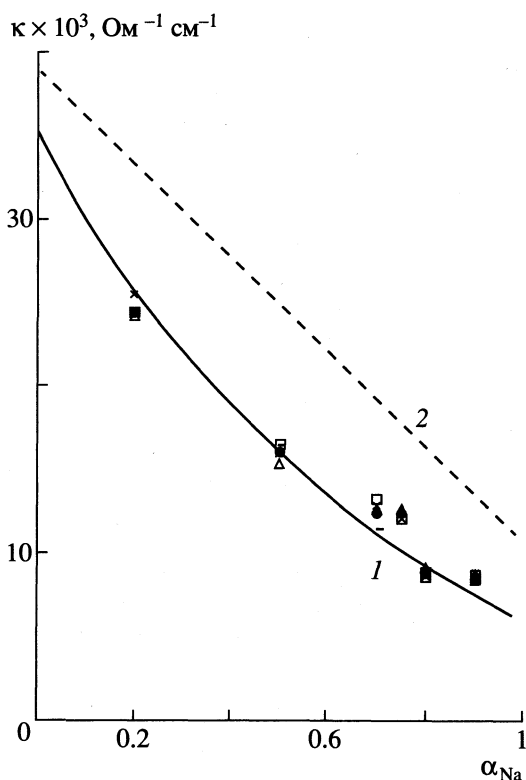


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности мембраны МК-40 в 0.1 н. растворе $\text{NaCl} : \text{HCl}$ от эквивалентной доли ионов натрия в равновесном растворе. 1 – расчет по уравнениям (4)–(8), 2 – электропроводность равновесного раствора, точки – экспериментальные значения электропроводности мембраны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Samec Z., Trojanek A., Samsova E. // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 389. P. 1.
2. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионов. Новосибирск: Наука, 1972. 200 с.
3. Заграй М.Я., Симонов И.Н., Сигал В.Л. Физико-химические явления в ионообменных системах. Киев: Выща шк., 1988. 252 с.
4. Гнусин Н.П., Березина Н.П. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 12. С. 2129.
5. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. 646 с.
6. Ионный обмен / Под ред. М.М. Сенявина. М.: Наука, 1981. 271 с.
7. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат, 1960. 356 с.
8. ГОСТ 17552-72. Мембраны ионообменные. Методы определения полной и равновесной обменной емкости. М.: Стандарты, 1972.
9. Горшков В.И. // Термодинамика ионного обмена. 1968. С. 122.
10. Мешечков А.И., Демина О.А., Гнусин Н.П. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 10. С. 1452.
11. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Демина О.А. // Там же. 1993. Т. 29. № 8. С. 950.
12. Старобинец Г.Л., Солдатов В.С. // Журн. физ. химии. Т. 37. № 2. С. 294.
13. Ферапонтов Н.Б., Парбузин Л.Р., Горшков В.И. и др. // Теория и практика сорбционных процессов. 2000. Вып. 26. С. 6.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ СОЛЬВОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ СОРБЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
КАРБОКСИЛЬНЫМ ИОНИТОМ ИЗ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ
ВОДА–НЕЭЛЕКТРОЛИТ

© 2001 г. Г. Л. Старобинец, Т. Л. Юркштович, П. М. Бычковский, Ф. Н. Капуцкий

Белорусский государственный университет, Минск

Поступила в редакцию 25.07.2000 г.

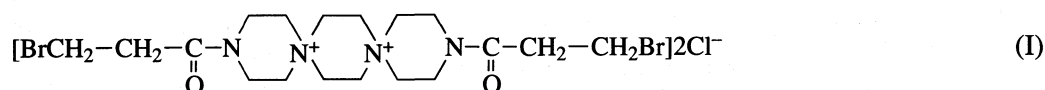
Исследована молекулярная сорбция четырех алифатических α -аминокислот и четырех лекарственных веществ противоопухолевого действия монокарбоксилцеллюлозой в H^+ -форме из шести бинарных систем вода–неэлектролит (НЭ) при 293 ± 1 К. Рассмотрены изотермы энергии сорбции Гиббса в зависимости от мольной доли (N_2) НЭ в бинарных растворах и дана оценка их полярных и сольвофобных слагаемых. Установлено, что при $N_2 \geq 0.3$ сольвофобный эффект обращается и сорбционное равновесие сдвигается в сторону бинарных растворов. Показано, что это явление тесным образом связано с микрорасслоением бинарных растворов.

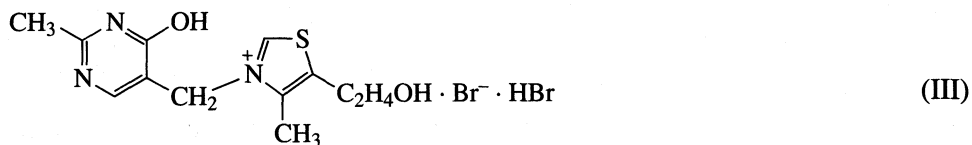
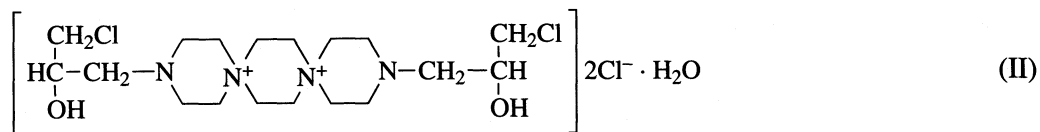
Актуальность проблемы сольвофобных взаимодействий отражена в [1–4]. Однако влияние сольвофобных эффектов на протекание сорбционных процессов с участием сорбатов органической природы не нашло достаточного отражения в литературе. В [5] установлено, что молекулярная сорбция алифатических α -аминокарбоновых кислот (АК) карбоксильными ионитами из бинарных водно-этанольных растворов сопровождается при мольной доле этанола (N_2), приближающейся к 0,3, обращением сольвофобного эффекта АК и сдвигом сорбционного равновесия в сторону внешнего бинарного раствора, однако природа этого явления не раскрыта в достаточной мере. В настоящей работе, являющейся продолжением [5], изучена молекулярная сорбция ряда органических электролитов и неэлектролитов из бинарных систем вода–органический неэлектролит в широком диапазоне изменения их состава карбоксильным ионитом – монокарбоксилцеллюлозой (МКЦ) в H^+ -форме. Измерены изотермы сорбции в координатах $\Delta G_i^\circ - N_2$. Показано, что сдвиг сорбционного равновесия в сторону внешнего раствора – общее явление, протекающее под воздействием двух факторов – обращенного сольвофобного эффекта сорбата и микрорасслоения бинарного раствора вода–НЭ. Изотермы $\Delta G_i^\circ - N_2$

АК позволяют качественно прогнозировать вид этих изотерм для других органических сорбатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В дополнение к изученной в [5] сорбции четырех алифатических α -аминокислот при 293 ± 1 К и при значениях рН близких к нейтральным (6–6,5), в настоящей работе при этих же условиях изучена сорбция четырех лекарственных веществ (ЛВ) противоопухолевого действия карбоксильным катионитом КБ-4п2 (H^+) (ОЕ = 9,5 мг-экв/г) из водных и водно-этанольных сред и монокарбоксилцеллюлозой (ОЕ = 3,5 мг-экв/г) из водных и шести бинарных растворов вода–органический неэлектролит при его мольных долях 0,3, 0,5, 0,7 в диапазоне изменения исходных концентраций противоопухолевых веществ и α -аминокислот в пределах $3 \times 10^{-4} - 1,2 \times 10^{-2}$ моль/л в течение 24 ч при 293 ± 1 К. Предварительно кинетическими опытами было установлено, что этого времени с избытком достаточно для установления равновесия. В качестве ЛВ были использованы хлорид спиробромина (спиробромин (I)), хлорид проспидина (проспидин (II)), гидробромид окситиамина (окситиамин (III)), фотрин (IV). Структурные формулы указанных ЛВ с молекулярными массами (M), равными соответственно 566,9, 500,3, 427,2, 431, приведены ниже:





Эти вещества соответствовали фармакопейной чистоте. В качестве НЭ были использованы: метанол, этанол, изопропанол, *трет*-бутанол, диоксан и ацетон квалификации “х. ч.”, которые дальнейшей очистке не подвергались.

Опыты проводились на навесках воздушно-сухого сорбента, влажность которого была известна. После установления равновесия образцы переносились в центрифужные пробирки и подвергались удалению влаги центрифугированием при 7000 об/мин в течение 45 мин, затем переносили во взвешенные бюксы, сушили до постоянного веса и по разности веса набухших и сухих образцов рассчитывали степень набухания Q (г/г). Содержание сорбата в образце определяли методом Кьельдаля, при котором азот сорбата восстанавливается до NH_3 и поглощается 0.02 н H_2SO_4 . Избыток серной кислоты оттитровывали 0.05 н NaOH . Содержание сорбата в образце рассчитывали по количеству азота содержащегося в сульфате аммония (относительная погрешность составляла не более 2 отн. %). Содержание сорбата в равновесном растворе определяли по разности. Опыты ставились таким образом, чтобы сорбент поглощал приблизительно 50% исходной навески сорбата. Сорбция аминокислот дополнительно изучалась спектрофотометрически (СФ-26) на длине волны 530 нм. Молекулярные массы глицина (Gly), аланина (Ala), валина (Val) и лейцина (Leu) равны соответственно 75.1, 89.1, 117.1, 131.2.

Коэффициенты межфазного распределения сорбатов (K_d) рассчитывались по наклонам касательных к начальным участкам изотерм сорбции, построенным по равновесным моляльным концентрациям сорбата в обеих фазах (относительная погрешность составляет ± 10 отн. %). Свободная энергия сорбции Гиббса рассчитывалась по уравнению

$$\Delta G_i^\circ = -2.3RT \lg K_d. \quad (1)$$

Погрешность определения ΔG_i° не превышает 0.5 кДж/моль.

Ниже будет показано, что полярное и сольвофобное слагаемое ΔG_i° носят конкурирующий характер и оценка их величин позволяет понять природу сорбционного процесса. Такую оценку оказалось возможным выполнить только для алифатических АК [5], так как при выбранных для изучения сорбции значениях pH, близких к нейтральным, алифатические АК монополярны (доминирует содержание цвиттерионной формы АК), а алифатические группы локализованы в боковых радикалах, что позволяет рассчитать $I_{\text{пол}}$ (инкремент цвиттерионной группы) и I_{CH_2} (инкремент условной CH_2 -группы) по линейной зависимости $\lg K_d$ от суммы атомов (C + H) в боковых радикалах, поскольку $I_C = I_H$ [6, 7]. По данным [5] построены для алифатических АК изотермы

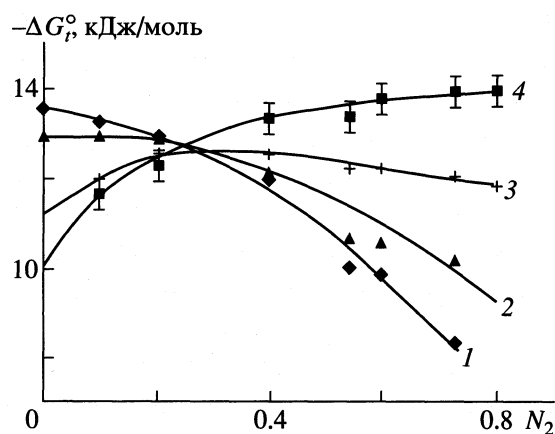


Рис. 1. Изотермы $\Delta G_i^\circ - N_2$ сорбции АК монокарбок-силцеллюлозой из водно-этанольных растворов: 1 – лейцин, 2 – валин, 3 – аланин, 4 – глицин.

Зависимости $I_{\text{пол}}$ и $I_{\text{СН}_2}$ аминокислот от мольной доли этанола

N_2	Gly	Ala		Val		Ley	
	$I_{\text{пол}}$	$I_{\text{пол}}$	$I_{\text{СН}_2}$	$I_{\text{пол}}$	$I_{\text{СН}_2}$	$I_{\text{пол}}$	$I_{\text{СН}_2}$
0.00	1.80	1.82	0.18	1.66	0.18	1.76	0.18
0.10	2.07	2.00	0.12	1.87	0.12	1.94	0.12
0.20	2.21	2.17	0.06	2.06	0.06	2.10	0.06
0.27	2.28	2.23	0.02	2.19	0.02	2.21	0.02
0.40	2.37	2.30	-0.07	2.39	-0.07	2.35	-0.07
0.54	2.37	2.35	-0.18	2.48	-0.18	2.44	0.18
0.60	2.44	2.35	-0.19	2.48	-0.19	2.44	0.19
0.73	2.48	2.37	-0.24	2.42	-0.24	2.51	-0.24
0.80	2.48	2.41	-0.30	2.48	-0.30	2.53	-0.30

$\Delta G_i^\circ - N_2$ (рис. 1) и составлена таблица значений $I_{\text{пол}}$ и $I_{\text{СН}_2}$ в зависимости от N_2 (таблица). Значения ΔG_i° при $N_2 = 1$ получены экстраполяцией.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения $I_{\text{пол}}$ положительны и возрастают по мере увеличения концентрации этанола в бинарном растворе (таблица). Это возрастание может быть объяснено тем, что в фазе набухшего МКЦ молекулы НЭ расположены таким образом, что их гидрофобные радикалы ориентируются в сторону гидрофобных участков матрицы МКЦ, что сопровождается ослаблением их экранирующего действия на силовые поля спиртовых ОН-групп НЭ и полярность раствора фазы МКЦ (и величина $I_{\text{пол}}$) возрастает с увеличением N_2 . Из таблицы видно, что значения $I_{\text{СН}_2}$ положительны до $N_2 \approx 0.3$, при которой $I_{\text{СН}_2} = 0$, а при дальнейшем возрастании N_2 значения $I_{\text{СН}_2}$ становятся отрицательными. Отсюда следует, что при $N_2 \approx 0.3$ сольвофобные слагаемые ($\Delta G_{i(\text{сфб})}^\circ$) всех кислот равны нулю, а значения свободной энергии сорбции равны ΔG_i° глицина, у которого боковой радикал отсутствует, и поэтому все изотермы $\Delta G_i^\circ - N_2$ пересекаются в точке, соответствующей $N_2 \approx 0.3$.

На основании данных таблицы следует заключить, что до $N_2 \approx 0.3$ сольвофобные эффекты численно равны $-2.3RTnI_{\text{СН}_2}$ (n – число условных СН_2 -групп в радикале АК), термодинамически выгодны и поэтому изотермы $\Delta G_i^\circ - N_2$ проходят тем ниже, чем больше масса бокового радикала и они располагаются в соответствии с правилом Траубе

(выше всех проходит изотерма глицина, и ниже всех изотерма лейцина, у которого масса бокового радикала наибольшая). При значениях $N_2 \approx 0.3$ и выше сольвофобный эффект становится термодинамически невыгодным по отношению к сорбенту (боковые радикалы выталкиваются из фазы МКЦ в бинарный раствор) и правило Траубе обращается. Таким образом обращение знака сольвофобного эффекта оказывает очень большое влияние на форму изотермы $\Delta G_i^\circ - N_2$.

Назовем разность свободной энергии сорбции из водного раствора ($\Delta G_{i(N_2=0)}^\circ$) и свободной энергией сорбции из бинарного раствора состава N_2 ($\Delta G_{i(N_2)}^\circ$) сдвигом сорбционного равновесия. Отрицательная величина этого сдвига – мера возрастания сродства сорбата к бинарному раствору, вызванного обращенным сольвофобным эффектом. Характерно отсутствие термодинамически выгодного сдвига у глицина. У других АК резкое возрастание сдвига начинается с $N_2 \approx 0.3$ и усиливается с увеличением N_2 . Это может быть объяснено микрорасслоением бинарного раствора, которое сопровождается образованием двух микрофаз: микрофазы кластеров молекул воды и неполярной микрофазы, образованной агрегатами гидрофобных радикалов молекул НЭ [8–10]. Обе микрофазы взаимодействуют через ОН-осцилляторы молекул воды, существующих на поверхности ее кластеров. Микрорасслоение бинарного раствора наступает при концентрации НЭ ($N_2 \approx 0.2$, что соответствует объемной концентрации этанола, равной 46%), при которой существование клатратной структуры воды [11] становится невозможной. Образование двух микроскопически различных областей бинарного раствора подтверждается, например, изучением интенсивности рентгеновской дифракции [8], которая показывает, что число контактов между молекулами воды и НЭ в бинарном растворе намного меньше числа контактов между молекулами только воды или только НЭ соответственно.

Из рис. 1 видно, что начиная с $N_2 \approx 0.3$ и выше изотермы $\Delta G_i^\circ - N_2$ сдвинуты в сторону бинарного раствора тем сильнее, чем больше N_2 и масса гидрофобного радикала молекулы АК. При высоких значениях N_2 боковые радикалы молекул АК “растворяются” в гидрофобной микрофазе бинарного раствора, объем которой возрастает с увеличением N_2 , а полярные цвиттерионные группы взаимодействуют с полярной пограничной областью кластеров воды и гидрофобных агрегатов НЭ. Эта пограничная область более доступна для полярных групп АК и других органических сорбатов по сравнению с пространственно размытыми полярными центрами сорбента.

Сравнительно небольшое “опоздание” наблюдаемого начала сдвига сорбционного равновесия в сторону бинарного раствора ($N_2 \approx 0.3$) по сравнению с экспериментально установленной [8] критической концентрацией микрорасслоения бинарных растворов вода–НЭ ($N_2 \approx 0.2$) может быть объяснено тем, что для преодоления сил взаимодействия сорбат–сорбент необходимо усиление обращенного солевого эффекта, которое достигается при несколько более высоком значении N_2 . Ниже показано, что обращение сольвофобного эффекта, вызванного микрорасслоением бинарного раствора вода–НЭ – общее явление. Изотермы сорбции органических сорбатов в координатах $\Delta G_i^\circ - N_2$ являются более или менее деформированными изотермами лейцина или валина. Рассмотрена природа этих деформаций.

Рассмотрим изотермы $\Delta G_i^\circ - N_2$ спиробромина и проспицина при их сорбции из бинарных растворов вода–низшие спирты (рис. 2). Ионогенным центром обоих ЛВ является четвертичный аммониевый катион, и преобладающими полярными взаимодействиями сорбат–сорбент являются ион-дипольные взаимодействия. Гидрофобное окружение обоих ионогенных центров весьма близко по химической природе и массе. Из рис. 2 видно, что резкое возрастание сдвига изотерм $\Delta G_i^\circ - N_2$ спиробромина в сторону бинарных растворов как и в случае АК начинается при $N_2 \approx 0.3$ и наклоны этих изотерм, характеризующие величину обращенного сольвофобного эффекта, возрастают в ряду: метанол < этанол < *i*-пропанол < третбутанол.

В системе вода–метанол наклон изотермы мал, так как небольшая по объему гидрофобная микрофаза бинарного раствора вода–НЭ находится под влиянием сильно полярных ОН-групп метанола, концентрация которых велика, следствием чего является небольшой сдвиг сольвофобных взаимодействий в сторону бинарного раствора. По мере возрастания массы углеводородного радикала спирта объем гидрофобной микрофазы бинарного раствора возрастает, воздействие на нее силовых полей ОН-групп спиртов уменьшается и усиливается обращенный сольвофобный эффект, выталкивающий молекулы спиробромина и проспицина из сорбционной фазы в гидрофобную микрофазу бинарного раствора. Отметим, что сильное возрастание обращенного сольвофобного эффекта, начиная с $N_2 \approx 0.3$ – общее явление для всех изученных систем и это является косвенным подтверждением роли микрорасслоения.

Для сравнения на рис. 2 приведена изотерма $\Delta G_i^\circ - N_2$ проспицина при его сорбции из системы вода–третбутанол. Видно, что она проходит близко к изотерме $\Delta G_i^\circ - N_2$ спиробромина из этой же бинарной системы и эта близость соблюдается

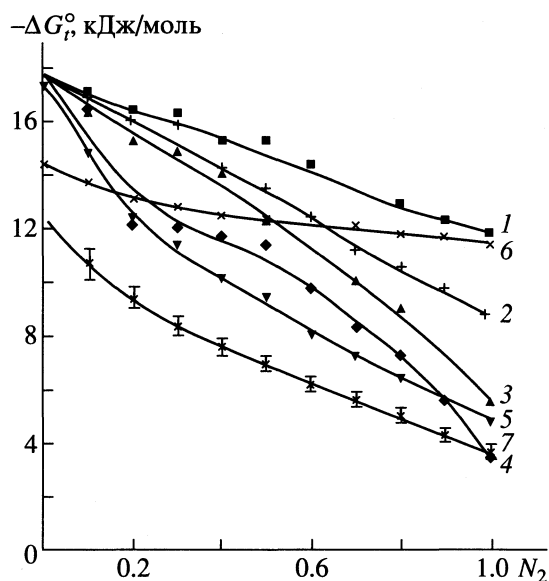


Рис. 2. Изотермы $\Delta G_i^\circ - N_2$ сорбции спиробромина (1–4), проспицина (5), окситиамина (6), фотрина (7) монокарбоксилцеллюлозой из бинарных водно-органических сред: вода–метанол (1); вода–этанол (2, 6, 7); вода–изопропанол (3, 5); вода–третбутанол (4).

при сорбции этих двух ЛВ из других изученных бинарных систем. Характерно, что при сорбции из одной и той же бинарной системы вода–НЭ изотерма $\Delta G_i^\circ - N_2$ проспицина проходит несколько выше изотермы спиробромина, вероятно из-за его более высокой гидрофобности, благодаря образованию водородных связей Н...Cl (рис. 2 и 3).

Изотерма $\Delta G_i^\circ - N_2$ окситиамина при его сорбции из системы вода–этанол позволяет понять влияние химической природы гидрофобных групп катиона на сдвиг свободной энергии сорбции. У этого электролита в качестве ионогенного центра, как и в случае спиробромина и проспицина, выступает четвертичный аммониевый катион, однако значение ΔG_i° окситиамина при $N_2 = 0$ смещено в термодинамически невыгодную область на 3 кДж/моль (рис. 2) по сравнению со спиробромином, что обусловлено, по-видимому, главным образом, ослаблением ион-дипольных взаимодействий сорбат–сорбент, вызванного экранирующим действием замещающего бокового ароматического цикла на силовое поле четвертичного азота. Излом на изотерме $\Delta G_i^\circ - N_2$, являющийся ответной реакцией на микрорасслоение бинарного раствора, также появляется при $N_2 \approx 0.3$, однако сдвиг сорбционного равновесия при значениях $N_2 > 0.3$ намного ниже, чем у спиробромина и проспицина.

Это обусловлено, главным образом, недостаточной химической совместимостью гидрофобно-

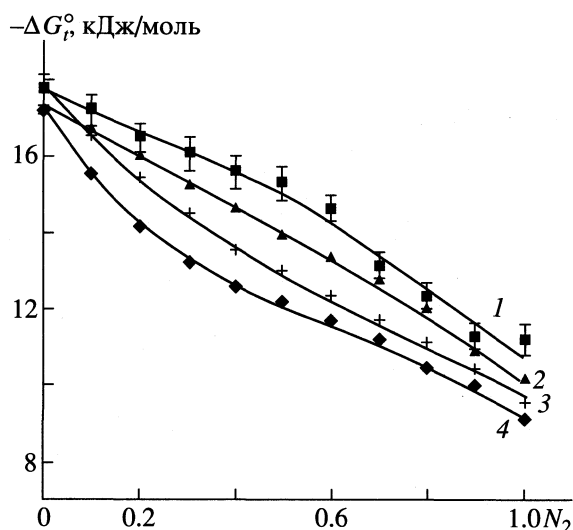


Рис. 3. Изотермы $\Delta G_i^0 - N_2$ сорбции спиробромина (1, 3), проспидина (2, 4) монокарбоксилцеллюлозой из бинарных водно-органических сред: вода-ацетон (1, 2); вода-диоксан (3, 4).

го окружения четвертичного азота окситиамина (циклическая структура, большое содержание полярных групп) с гидрофобной микрофазой бинарного раствора алифатической природы. Сорбция фотрина из бинарных растворов вода-этанол характеризует снижение выигрыша ΔG_i^0 сорбции из водных растворов при переходе от ион-дипольных взаимодействий сорбат-сорбент к более слабым диполь-дипольным взаимодействиям. Внешне изотерма $\Delta G_i^0 - N_2$ фотрина напоминает изотерму спиробромина, однако при $N_2 = 0$ соответствующая ей величина $\Delta G_i^0 = 12.5$ кДж/моль и сдвинута в положительную область приблизительно на 5 кДж/моль по сравнению со спиробромом.

Обращенный сольвофобный эффект при сорбции фотрина обусловлен, главным образом, взаимодействием его этилениминных циклов с гидрофобной микрофазой бинарного раствора. Общее число боковых метиленовых групп в молекуле фотрина (равное 10) меньше, чем в молекуле спиробромина (равное 16), однако изотерма $\Delta G_i^0 - N_2$ фотрина проходит в концентрационной области, соответствующей значениям $N_2 > 0.3$ с таким же наклоном к оси абсцисс как изотерма спиробромона (рис. 2). Это обстоятельство объясняется данными о максимальных сдвигах изотерм $\Delta G_i^0 - N_2$, приведенных ниже.

Максимальные сдвиги энергии сорбции Гиббса (кДж/моль) из бинарных растворов вода-этанол, равные разности ΔG_i^0 при $N_2 = 0$ и ≈ 0.8 , для глицина, аланина, валина, лейцина и ЛВ I, II, III и IV соот-

ветственно равны 3.8, 0.6, -3.7, -9.4, -7.1, -7.2, -2.5, -7.4.

Рассмотрение данных, приведенных выше, показывает, что на величину обращенного сольвофобного эффекта (измеряемого максимальным сдвигом свободной энергии сорбции) влияет масса гидрофобных групп молекулы сорбата и доступность их взаимодействия с гидрофобной микрофазой бинарного раствора. Это наглядно видно при рассмотрении сдвигов ΔG_i^0 аминокислот. Наибольший сдвиг из всех наблюдаемых в настоящей работе проявляет лейцин, боковой радикал которого содержит 4.3 условных CH_2 -групп. Сдвиг спиробромона и проспидина, катионы которых содержат по 16 CH_2 -групп, меньше, чем у лейцина на 2 кДж/моль. Из структурных формул этих катионов следует, что это обусловлено жесткостью их структуры и связанной с этим сильно пониженной способностью гидрофобных групп этих катионов к взаимодействию с гидрофобной микрофазой бинарного раствора. Характерно, что фотрин, этилениминные циклы которого содержат 10 CH_2 -групп, проявляет такой же сдвиг, как спиробромин и проспидин. Повышение способности фотрина к взаимодействию с гидрофобной микрофазой обусловлено наружным расположением этилениминных циклов и их способностью к вращению вокруг связей P-N. Низкое значение сдвига у окситиамина – убедительный пример влияния ограниченной химической совместимости гидрофобных групп катиона окситиамина ароматической природы с гидрофобной микрофазой бинарного раствора алифатической природы.

На рис. 3 изображены изотермы $\Delta G_i^0 - N_2$ для спиробромона и проспидина при их сорбции из бинарных смесей вода-ацетон и вода-диоксан. В обеих системах четко проявляется обращенный сольвофобный эффект, усиливающийся начиная с $N_2 \approx 0.3$. Для обоих веществ максимальный сдвиг $\Delta G_i^0 = -5$ кДж/моль при сорбции из водно-ацетоновых растворов и -7 кДж/моль – при их сорбции из водно-диоксановых растворов. Таким образом, обращенный сольвофобный эффект в водно-диоксановых растворах приблизительно равен этому эффекту в водно-этанольных растворах. В водно-ацетоновых растворах гидрофобная микрофаза несколько более полярна.

Рассмотрим природу сравнительно небольшого сдвига ΔG_i^0 сорбции в сторону бинарного раствора вода-НЭ, который наблюдается приблизительно до $N_2 \approx 0.3$ (рис. 2). Существуют три структурные зоны бинарного раствора вода-НЭ, возникновение которых обусловлено влиянием концентрации НЭ на структуру воды и присутствием в молекуле НЭ двух функциональных участков: гидрофильно-

го и гидрофобного [12]. Первая структурная зона (до $N_2 \approx 0.2$) характеризуется укреплением структуры воды по сравнению с чистой водой, которое по данным ИК-спектроскопии [8] обусловлено увеличением концентрации и энергии Н-связей между молекулами воды под влиянием молекул НЭ, проникающих в ее клатратную конфигурацию [11].

Укрепление структуры воды тесным образом связано с гидрофобной гидратацией радикалов НЭ [13]. Вероятно, гидрофобные радикалы НЭ выступают в качестве сорбционных центров гидрофобных групп молекул сорбата, что сопровождается уменьшением суммарной поверхности гидрофобной гидратации и снижением ее термодинамической невыгодности. Действительно, у одного и того же ЛВ (например, у спиробромина) сдвиг ΔG_i° в термодинамически невыгодную сторону возрастает при переходе в качестве НЭ от метанола к третбутанолу, т.е. этот сдвиг растет по мере увеличения массы и поверхности радикала НЭ. Напрашивается мысль, что начальный сдвиг ΔG_i° в сторону внешнего раствора, наблюдаемый до достижения критической концентрации микрорасслоения протекает за счет уменьшения гидрофобной гидратации, т.е. этот эффект по природе и величине отличается от эффекта, наблюдаемого при концентрациях НЭ, превышающих критическую концентрацию микрорасслоения.

При значениях $N_2 \geq 0.8$ сеточная структура воды теряет свою стабильность, микрофаза воды распадается на отдельные молекулы и в результате структура раствора определяется, главным образом, взаимодействиями между молекулами НЭ. Наши экспериментальные данные простираются до $N_2 = 0.8$ включительно и экстраполировались на $N_2 = 1$. Поэтому вопрос о влиянии третьей

структурной зоны на ΔG_i° сорбции остается открытым.

Основной результат работы может быть сформулирован следующим образом. Гидрофобные микрофазы, возникающие при микрорасслоении бинарных растворов вода–органический неэлектролит, вызывает обращенный сольвофобный эффект и сдвиг свободной энергии сорбции в сторону бинарных растворов. Рассмотрено влияние природы гидрофобных микрофаз и гидрофобных групп сорбата на эти сдвиги.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tanford C.* The Hydrophobic Effect. Formation of Micelles and Biological Membranes. N.-Y.: Wiley, 1980. P. 293.
2. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. С. 297.
3. *Кустов А.В., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 72. № 12. С. 2192.
4. *Леуцев С.М.* // Там же. 1999. Т. 73. № 1. С. 58.
5. *Капуцкий Ф.Н., Юркинович Т.Л., Старобинец Г.Л. и др.* // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 277.
6. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. С. 96.
7. *Grill S.J., Wadso J.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1979. V. 73. P. 2955.
8. *Klose M., Naberuchin Ju.I.* // Z. Phys. Chem. (DDR). 1986. V. 267. № 6. S. 1173.
9. *Klose M., Naberuchin Ju.I.* Wasser. Struktur und Dynamik. Berlin: Akademicverlag. 1986. S. 1765.
10. *Корсунский В.И., Юрьев Г.С., Наберухин Ю.И.* // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. С. 831.
11. *Маленков Г.Г.* Структура воды. Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1984. С. 41.
12. *Maham J., Freeman G.R.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4347.
13. *Franks F., Ann N.J.* // Acad. Sci. 1965. V. 125. № 2. P. 277.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**КОНЦЕПЦИЯ ИДЕАЛЬНОГО КАСКАДА
В ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

© 2001 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

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

Поступила в редакцию 17.10.2000 г.

Проведен термодинамический анализ процесса разделения, осуществляемого в многоступенчатом экстракторе Крэга. Общая теория разделения распространена на область жидкостной экстракции с использованием принципа идеального каскада.

Методы разделения по Крэгу получили широкую известность [1]. Данные, полученные этими методами, часто служат основой для разработки экстракционных процессов непрерывного разделения. Наибольший интерес представляет предложенный Крегом “способ противоточного распределения” [1]. Его применяют для разделения определенного количества исходной смеси при помощи многократных операций экстракции, проводимых в каскаде экстракторов. Схема основного метода экстракции по Крэгу подробно описана в [1]. По известной схеме исходный раствор путем жидкостной экстракции разделяется на две фракции (первая стадия разделения). В соответствии с законом распределения, обе полученные фракции уже будут иметь состав, отличный от состава исходного раствора. Каждая из этих фракций аналогичным образом делится на две новые фракции, в результате чего получают четыре фракции (вторая стадия разделения), две из которых объединяются [1]. Процесс фракционирования с объединением промежуточных фракций может быть продолжен, пока не будет достигнута необходимая степень разделения. При симметричном разделении исходной эквимольной бинарной смеси в количестве F [1] и достаточно большом числе стадий (циклов t [1]) частично разделенные кривые распределения компонентов по ступеням описываются функцией нормального распределения, имеют одинаковую ширину и высоту [1].

Ступени (элементы) каскада Крэга показаны на рисунке. На нем изображена (для сравнения) ступень в каскаде со смешением фракций [2, 3]. Так как все ступени обеспечивают осуществление конечного элементарного акта разделения, то на каждой ступени, содержащей A_0 моль одного из разделяемых компонентов и B_0 моль другого, можно получить две фракции, различающиеся содержанием разделяемых компонентов, т.е. A_1, B_1 – для одной фракции и A_2, B_2 – для другой. Элементарный процесс характеризуется [2–6] коэффициентом разделения α и эффективным коэф-

фициентом разделения β , которые определяются в [7, 8] из уравнений

$$\alpha = \frac{(B_1/B_0)}{(A_1/A_0)} \bigg/ \frac{(1 - B_1/B_0)}{(1 - A_1/A_0)} = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2}, \quad \beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}.$$

Отсюда следуют соотношения [7, 8]

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1),$$

$$B_2/B_0 = 1 - B_1/B_0 = (\beta - 1)/(\alpha - 1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1),$$

$$A_2/A_0 = 1 - A_1/A_0 = \alpha(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1),$$

$$\theta = \frac{A_1 + B_1}{A_0 + B_0} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\beta B_0 + A_0}{A_0 + B_0} \cdot \frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1},$$

$$1 - \theta = \frac{A_2 + B_2}{A_0 + B_0} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\beta B_0 + \alpha A_0}{A_0 + B_0} \cdot \frac{\beta - 1}{\alpha - 1},$$

где θ – степень деления [2–8].При $A_0 = B_0, B_0 \ll A_0$ и $A_0 \ll B_0$ получим соответственно

$$\theta = \frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1} \cdot \frac{\beta + 1}{2\beta}, \quad 1 - \theta = \frac{\beta - 1}{\alpha - 1} \cdot \frac{\alpha + \beta}{2\beta},$$

$$\theta_I = \frac{1}{\beta} \cdot (\alpha - \beta)/(\alpha - 1), \quad 1 - \theta_I = \frac{\alpha}{\beta} \cdot (\beta - 1)/(\alpha - 1),$$

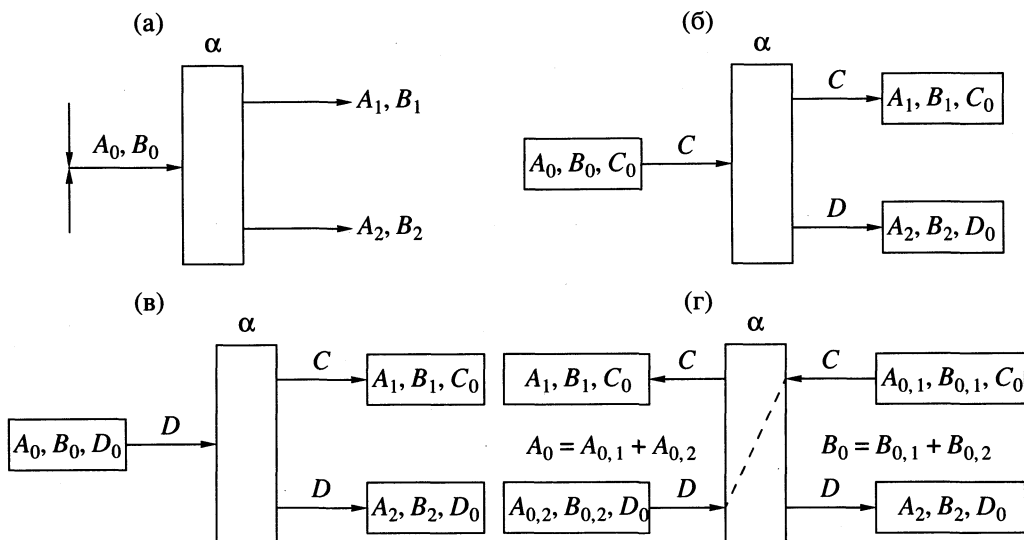
$$\theta_{II} = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1), \quad 1 - \theta_{II} = (\beta - 1)/(\alpha - 1),$$

где

$$\theta = \frac{\theta_I + \theta_{II}}{2}.$$

Основным условием построения идеального каскада, в котором концентрации составляющих питание ступеней равны и при смешении промежуточных фракций не происходит возрастание энтропии, является, как известно [2–6, 8], равенство

$$\beta = \alpha^{1/2},$$



Ступени разделения в каскаде со смешением фракций (а), в экстракционном каскаде (б), (в), (г).

справедливое для любой ступени каскада. Этому условию отвечают соотношения

$$B_1/B_0 = A_2/A_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1) = \theta_{II} = 1 - \theta_I,$$

$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(\alpha^{1/2} + 1) = \theta_I = 1 - \theta_{II},$$

$$\theta = 1 - \theta = 0.5,$$

$$\ln \beta = (1 - \theta) \ln \alpha,$$

$$1/(\alpha^{1/2} + 1) < \theta < \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1).$$

Для тонкого разделения, когда $\alpha - 1 \ll 1$, условие $\beta = \alpha^{1/2}$ записывают [2-6] в виде

$$\beta - 1 = 0.5(\alpha - 1)$$

и для любой ступени (элемента) каскада принимают степень деления, равной 0.5 [2-6, 8].

Термодинамический эффект разделения заключается в изменении энтропии смешения [2, 4, 7, 9]. Разница энтропий смешения поступающей на ступень смеси (рисунок, а) и выделенных фракций следует по данным [7, 8] из уравнений

$$\begin{aligned} \Delta S_{см, \alpha} = & -R \left[A_0 \ln \frac{A_0}{A_0 + B_0} + B_0 \ln \frac{B_0}{A_0 + B_0} - \right. \\ & - A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 + B_1} - B_1 \ln \frac{B_1}{A_1 + B_1} - \\ & \left. - A_2 \ln \frac{A_2}{A_2 + B_2} - B_2 \ln \frac{B_2}{A_2 + B_2} \right] = \\ = & R \left\{ B_0 \left[\frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{\theta} + \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{1 - \theta} \right] + \right. \\ & \left. + A_0 \left[\frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{\theta} + \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/A_0}{1 - \theta} \right] \right\} \end{aligned}$$

или [8]

$$T \Delta S_{см, \alpha} / F = \frac{RT}{4} \cdot \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = \Delta U / \sum L,$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, ΔU и $\sum L$ – разделительная мощность и суммарный межступенчатый поток идеального каскада непрерывного действия [3-5, 8]. В обратном процессе [8]

$$T \Delta S_{см, \alpha} = A_T,$$

где A_T – полезная работа.

Рассмотрим, каким образом приведенные уравнения общей теории разделения, определяющие и характеризующие идеальный каскад, можно распространить на экстракционную систему. Для этого изучим экстракцию с независимым распределением разделяемых компонентов на ступенях каскада Крэга, содержащих C_0 и D_0 моль взаимонерастворимых экстрагентов. Представим, что разделяемая исходная смесь веществ А и В содержит некоторый воображаемый третий компонент О [10] и для экстракционной системы справедливы уравнения

$$K_0 = (K_A K_B)^{1/2},$$

$$K_B/K_0 = \alpha^{1/2}, \quad K_0/K_A = \alpha^{1/2}, \quad K_B/K_A = \alpha.$$

Здесь K_0 , K_A и K_B – независимые константы распределения [1]. Подобные уравнения можно записать и для факторов экстракции k :

$$(V_C/V_D)K_0 = k_0 = (V_C/V_D)(K_B/K_A)^{1/2} = (k_B/k_A)^{1/2},$$

где

$$k_B = B_1/B_2, \quad k_0 = O_1/O_2, \quad k_A = A_1/A_2.$$

Полагая $\alpha = 1$, для ступеней рисунка, б, найдем

$$B_1 = B_{0,1}, \quad B_2 = B_{0,2}, \quad A_1 = A_{0,1}, \quad A_2 = A_{0,2},$$

$$k_0 = O_1/O_2 = B_{0,1}/B_{0,2} =$$

$$= A_{0,1}/A_{0,2} = (A_{0,1} + B_{0,1})/(A_{0,2} + B_{0,2}),$$

$$A_{0,1}/(A_{0,1} + B_{0,1}) = A_{0,2}/(A_{0,2} + B_{0,2}) = A_0/(A_0 + B_0),$$

$$B_{0,1}/(A_{0,1} + B_{0,1}) = B_{0,2}/(A_{0,2} + B_{0,2}) = B_0/(A_0 + B_0),$$

$$B_{0,1}/B_0 = A_{0,1}/A_0 =$$

$$= (A_{0,1} + B_{0,1})/(A_0 + B_0) = k_0/(1 + k_0),$$

$$B_{0,2}/B_0 = A_{0,2}/A_0 =$$

$$= (A_{0,2} + B_{0,2})/(A_0 + B_0) = 1/(1 + k_0).$$

Отвечающая значению $\alpha = 1$ разница энтропий смешения поступающей на ступень рисунка, б, смеси и полученных фракций следует из уравнения

$$\begin{aligned} \Delta S' = R & \left[A_{0,1} \ln \frac{A_{0,1}}{A_{0,1} + B_{0,1} + C_0} + \right. \\ & + B_{0,1} \ln \frac{B_{0,1}}{A_{0,1} + B_{0,1} + C_0} + C_0 \ln \frac{C_0}{A_{0,1} + B_{0,1} + C_0} + \\ & + A_{0,2} \ln \frac{A_{0,2}}{A_{0,2} + B_{0,2} + D_0} + B_{0,2} \ln \frac{B_{0,2}}{A_{0,2} + B_{0,2} + D_0} + \\ & + D_0 \ln \frac{D_0}{A_{0,2} + B_{0,2} + D_0} - A_0 \ln \frac{A_0}{A_0 + B_0 + C_0} - \\ & \left. - B_0 \ln \frac{B_0}{A_0 + B_0 + C_0} - C_0 \ln \frac{C_0}{A_0 + B_0 + C_0} \right]. \end{aligned}$$

При $\alpha \neq 1$ соответствующее изменение энтропии имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta S'' = R & \left[A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 + B_1 + C_0} + \right. \\ & + B_1 \ln \frac{B_1}{A_1 + B_1 + C_0} + C_0 \ln \frac{C_0}{A_1 + B_1 + C_0} + \\ & + A_2 \ln \frac{A_2}{A_2 + B_2 + D_0} + B_2 \ln \frac{B_2}{A_2 + B_2 + D_0} + \\ & + D_0 \ln \frac{D_0}{A_2 + B_2 + D_0} - A_0 \ln \frac{A_0}{A_0 + B_0 + C_0} - \\ & \left. - B_0 \ln \frac{B_0}{A_0 + B_0 + C_0} - C_0 \ln \frac{C_0}{A_0 + B_0 + C_0} \right]. \end{aligned}$$

Подобные уравнения справедливы и для ступени на рисунке, в, а для варианта ступени с объедине-

нием промежуточных фракций, изображенной на рисунке, г, принимаем $\Delta S' = 0$ [11] и

$$\begin{aligned} \Delta S'' = R & \left[A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 + B_1 + C_0} + \right. \\ & + B_1 \ln \frac{B_1}{A_1 + B_1 + C_0} + C_0 \ln \frac{C_0}{A_1 + B_1 + C_0} + \\ & + A_2 \ln \frac{A_2}{A_2 + B_2 + D_0} + B_2 \ln \frac{B_2}{A_2 + B_2 + D_0} + \\ & + D_0 \ln \frac{D_0}{A_2 + B_2 + D_0} - A_{0,1} \ln \frac{A_{0,1}}{A_{0,1} + B_{0,1} + C_0} - \\ & - B_{0,1} \ln \frac{B_{0,1}}{A_{0,1} + B_{0,1} + C_0} - C_0 \ln \frac{C_0}{A_{0,1} + B_{0,1} + C_0} - \\ & - A_{0,2} \ln \frac{A_{0,2}}{A_{0,2} + B_{0,2} + D_0} - B_{0,2} \ln \frac{B_{0,2}}{A_{0,2} + B_{0,2} + D_0} - \\ & \left. - D_0 \ln \frac{D_0}{A_{0,2} + B_{0,2} + D_0} \right]. \end{aligned}$$

Отсюда, учитывая, что мы имеем дело с предельно разбавленными растворами, для любой ступени каскада найдем

$$\begin{aligned} \Delta S'' - \Delta S' = R & [A_1 \ln A_1/C_0 + \\ & + B_1 \ln B_1/C_0 + A_2 \ln A_2/D_0 + B_2 \ln B_2/D_0 - \\ & - A_{0,1} \ln A_{0,1}/C_0 - B_{0,1} \ln B_{0,1}/C_0 - \\ & - A_{0,2} \ln A_{0,2}/D_0 - B_{0,2} \ln B_{0,2}/D_0] \end{aligned}$$

и, после соответствующих преобразований, будем иметь

$$\begin{aligned} \Delta S'' - \Delta S' = \Delta S_{\text{см}, \alpha} + R & [(A_1 + B_1) \ln(A_1 + B_1) - \\ & - (A_1 + B_1) \ln C_0 + (A_2 + B_2) \ln(A_2 + B_2) - \\ & - (A_2 + B_2) \ln D_0 - (A_{0,1} + B_{0,1}) \ln(A_{0,1} + B_{0,1}) + \\ & + (A_{0,1} + B_{0,1}) \ln C_0 - (A_{0,2} + B_{0,2}) \ln(A_{0,2} + B_{0,2}) + \\ & + (A_{0,2} + B_{0,2}) \ln D_0], \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{см}, \alpha} = R & \left[A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 + B_1} + B_1 \ln \frac{B_1}{A_1 + B_1} + \right. \\ & + A_2 \ln \frac{A_2}{A_2 + B_2} + B_2 \ln \frac{B_2}{A_2 + B_2} - \\ & - A_{0,1} \ln \frac{A_{0,1}}{A_{0,1} + B_{0,1}} - B_{0,1} \ln \frac{B_{0,1}}{A_{0,1} + B_{0,1}} - \\ & \left. - A_{0,2} \ln \frac{A_{0,2}}{A_{0,2} + B_{0,2}} - B_{0,2} \ln \frac{B_{0,2}}{A_{0,2} + B_{0,2}} \right]. \end{aligned}$$

Для ступени питания экстракционного каскада, работающего в условиях разделения эквимольной исходной бинарной смеси, имеем $A_0 = B_0$ и

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{1}{2} \left[\frac{B_1}{B_0} + \frac{A_1}{A_0} \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{k_B}{1+k_B} + \frac{k_A}{1+k_A} \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{k_0 \alpha^{1/2}}{1+k_0 \alpha^{1/2}} + \frac{k_0}{\alpha^{1/2}+k_0} \right], \\ 1-\theta &= \frac{1}{2} \left[\frac{B_2}{B_0} + \frac{A_2}{A_0} \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1+k_B} + \frac{1}{1+k_A} \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1+k_0 \alpha^{1/2}} + \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+k_0} \right]. \end{aligned}$$

Известно [1], что при разделении компонентов исходного бинарного раствора жидкостной экстракцией наилучшие результаты достигаются при соотношении объемов фаз на ступенях каскада, соответствующему симметричному разделению

$$V_C/V_D = 1/(K_B K_A)^{1/2} = \lambda_0.$$

Оптимальному значению λ отвечают уравнения

$$k_0 = \lambda_0 K_0 = (k_B k_A)^{1/2} = 1,$$

$$\beta = \alpha^{1/2},$$

$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$A_2/A_0 = B_1/B_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$\begin{aligned} \theta &= (A_1 + B_1)/(A_0 + B_0) = \\ &= (A_{0,1} + B_{0,1})/(A_0 + B_0) = 0.5, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1-\theta &= (A_2 + B_2)/(A_0 + B_0) = \\ &= (A_{0,2} + B_{0,2})/(A_0 + B_0) = 0.5, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{0,1}/A_{0,2} &= B_{0,1}/B_{0,2} = (A_{0,1} + B_{0,1})/(A_{0,2} + B_{0,2}) = \\ &= (A_2 + B_2)/(A_1 + B_1) = (1-\theta)/\theta = 1. \end{aligned}$$

С учетом записанных соотношений найдем уравнение

$$\begin{aligned} \Delta S'' - \Delta S' &= \Delta S_{см, \alpha} = \\ &= -R \left[A_0 \ln \frac{A_0}{A_0 + B_0} + B_0 \ln \frac{B_0}{A_0 + B_0} - A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 + B_1} - \right. \\ &\quad \left. - B_1 \ln \frac{B_1}{A_1 + B_1} - A_2 \ln \frac{A_2}{A_2 + B_2} - B_2 \ln \frac{B_2}{A_2 + B_2} \right] = \\ &= (A_0 + B_0) R \left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right], \end{aligned}$$

которое справедливо для любых значений α ($1 \leq \alpha \leq \infty$). При $\alpha \rightarrow \infty$ и $A_0 = B_0 = 1$ имеем $\Delta S_{см, \alpha} \rightarrow 2R \ln 2$ [8, 12].

Полагая

$$\begin{aligned} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} &= \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} - 1, \\ \ln \frac{\alpha^{1/2} + 1}{2} &= \frac{\alpha^{1/2} + 1}{2} - 1 \end{aligned}$$

и $\Delta n_A = A_{0,1} - A_1 = A_2 - A_{0,2} = \Delta n_B = B_1 - B_{0,1} = B_{0,2} - B_2 = 1$, получим

$$\begin{aligned} \Delta S_{см, \alpha} &= R \frac{A_0 + B_0}{4} \cdot \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \cdot \ln \alpha^{1/2} = \\ &= \frac{R}{4} \left[A_0 \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} - A_0 \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} + B_0 \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} - \right. \\ &\quad \left. - B_0 \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \right] \ln \alpha^{1/2} = \frac{R}{4} [A_2 - A_1 + B_1 - B_2] \ln \alpha^{1/2} = \\ &= \frac{R}{4} [2\Delta n_A + 2\Delta n_B] \ln \alpha^{1/2} = R \ln \alpha^{1/2} = -\Delta(\Delta G^\circ)/2T, \end{aligned}$$

где $\Delta(\Delta G^\circ)$ – разность изменения стандартной энергии Гиббса при фазовом переходе [13].

Последнее уравнение для $\Delta S_{см, \alpha}$ можно отнести не только к первой, но и к любой другой стадии разделения в каскаде Крэга. Для любой стадии симметричного разделения имеем

$$\begin{aligned} \frac{R}{4} [2 \sum \Delta n_A + 2 \sum \Delta n_B] \ln \alpha^{1/2} &= \\ &= \frac{RF}{4} \cdot \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \cdot \ln \alpha^{1/2} = \Delta S_{см, \alpha}, \end{aligned}$$

где суммарный перенос A и B при фазовом переходе на ступенях каждой стадии $\sum \Delta n_A = \sum \Delta n_B = \Delta n_A = \Delta n_B$. Одновременно, учитывая, что при $\beta = \alpha^{1/2}$ на любой стадии разделения среднее арифметическое значение величин степени деления по ступеням равно 0.5, в соответствии с данными [8, 14] получим

$$T \Delta S_{см, \alpha} / F = \frac{RT}{4} \cdot \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \cdot \ln \alpha^{1/2} = \Delta U / \sum L.$$

Таким образом уравнения общей теории разделения можно распространить на экстракционную систему.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 419 с.

2. *Давтян О.К.* // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 2. С. 283.
3. *Бенедикт М., Пигфорд Т.* Химическая технология ядерных материалов. М.: Изд. Главного управления по использованию атомной энергии при Совете Министров СССР, 1960. С. 377.
4. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 176, 231.
5. *Хванг С.Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. С. 435.
6. *Шамля М., Перье Ж.* Разделение изотопов. М.: Атомиздат, 1980. С. 49, 52.
7. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Шехтман Г.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 8. С. 1904.
8. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. и др.* // Там же. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
9. *Бреслер С.Е.* Радиоактивные элементы. М.: Гос. изд-во техн.-теор. л., 1957. С. 133.
10. *Чижков В.П., Варивончик Э.А., Горячко Ю.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 1.
11. *Ландау В.В., Забокрицкий М.П., Стерхов Н.В., Чижков В.П.* // Там же. 1989. Т. 63. № 11. С. 2978.
12. *Еремин Е.Н.* Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1974. С. 81.
13. *Эверет Д.* Введение в химическую термодинамику. М.: Изд. ин. лит., 1963. С. 94.
14. *Чижков В.П., Игнатъев А.А.* // Журнр. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 304.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 621.039

РАСЧЕТ β -ФАКТОРОВ АКВА- И АММИНОКОМПЛЕКСОВ ЛИТИЯ

© 2001 г. А. В. Бочкарев

Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева

Поступила в редакцию 02.02.2000 г.

Колебательные частоты изотопных форм и отношения приведенных статсумм по состояниям (β -факторы) для аква- и амминокомплексов лития $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ и $\text{Li}(\text{NH}_3)_n^+$ ($n = 1-4$) рассчитаны неэмпирическим квантово-химическим методом (*ab initio*) в валентно-расщепленном базисе функций 6-311G* и 6-311++G** (с использованием поляризационных и диффузных экстра-функций). Поскольку системы имеют заряд, применен неограниченный по спине метод Хартри–Фока. Установлено, что рассчитанные частоты колебаний связи металл–лиганд, а также величины β -факторов и их температурная зависимость хорошо согласуются с экспериментальными данными по разделению изотопов. Показано, что расширение базиса (введение диффузных функций для всех атомов и *p*-орбиталей для атомов водорода) изменяет преимущественно частоты колебаний атомов водорода, т.е. те частоты, которые не вносят заметного вклада в изотопный эффект при изотопном замещении по металлу, а частоты валентных колебаний металл–лиганд остаются почти неизменными. На основании этого сделан вывод, что расширение базиса 6-311G* оправдано для всех расчетов β -факторов аквакомплексов при изотопном замещении по атому металла.

Для исследования растворов и систем раствор–твердое тело перспективно использование равновесных изотопных эффектов. В настоящее время этот метод применяется преимущественно в геохимии, однако, развитие теоретической базы позволит использовать его для изучения процессов сольватации. Кроме того, расчет коэффициентов разделения в системе раствор–твердое тело может представлять и практический интерес для разделения изотопов. Для теоретического анализа коэффициентов разделения изотопов в системах раствор–кристалл необходимо знание отношений приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм $(s/s')^f$ (β -факторов) как для кристаллической фазы, так и для ионов, присутствующих в водном растворе в виде аквакомплексов. Если для кристаллов методы расчета β -факторов существуют [1, 2], то для аквакомплексов ситуация представляется существенно более сложной.

Проще всего обстоит дело в случае *d*-элементов: соответствующие ионы образуют в водном растворе прочные аквакомплексы с истинной химической связью металл–лиганд, которые могут быть выделены из раствора в виде кристаллогидратов и охарактеризованы ИК- и КР-спектрами [3]. Что же касается щелочных и щелочно-земельных металлов, то литературные данные по колебательным спектрам аквакомплексов ионов этих металлов немногочисленны и неполны. В связи с этим представляет большой интерес возможность применения неэмпирических (*ab initio*) квантово-химических методов к расчету β -факторов и ко-

эффициентов разделения изотопов. Цель данной работы – во-первых, оценить саму такую возможность применительно к растворам, а во-вторых, рассчитать β -факторы ион-дипольных комплексов.

Наиболее удобными объектами для исследования являются соли лития, поскольку ион Li^+ образует кристаллы с типично ионной связью, гидратирован в водном растворе за счет ион-дипольного взаимодействия, и коэффициенты разделения изотопов лития хорошо изучены [4]. Изучение коэффициента разделения изотопов лития в системах кристалл–раствор проводилось в работах [5, 6]. Сольватация ионов лития в водных растворах изучалась во многих работах как экспериментально [7, 8], так и теоретически – с помощью методов молекулярной динамики и неэмпирических квантово-химических расчетов. Подробная библиография *ab initio* расчетов аквакомплексов лития приведена в [9]. Как представленные в этой работе, так и более поздние неэмпирические расчеты энергии аквакомплексов лития $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ в расширенных базисах [10–12] убедительно показывают, что устойчивыми в водном растворе могут быть только комплексы с $n \leq 4$; комплексы с большим значением *n* самопроизвольно претерпевают перегруппировку в тетрааквакомплекс, при этом избыточные молекулы воды переходят во вторую координационную сферу. Такая координация иона лития подтверждается и экспериментально [8].

На основании данных по частотам колебаний изотопных форм кристаллов, полученных при

Таблица 1. Влияние базиса и геометрии комплекса на величину $\ln\beta = \ln[(s/s')f]$

Комплекс	6-311G*	6-311++G**
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^+$	0.035668	0.035329
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	0.060614	0.05936
$\text{Li}(\text{NH}_3)^+$	0.034763	0.034402
$\text{Li}(\text{NH}_3)_2^+$	0.058729	0.058353
$\text{Li}(\text{NH}_3)_3^+$	0.076874	0.073881
	C_3	D_{3h}
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3^+$	0.079406	0.073639

расчетах, можно оценить коэффициенты разделения изотопов лития в системах $\text{Li}^+(\text{aq})-\text{Li}^+$ (твердая соль), если известны величины $\ln[(s/s')f_{\text{Li}^+/\text{Li}}]$ аквакомплексов лития различного состава. Поскольку в указанных выше работах изотопное замещение не изучалось, мы рассчитали колебательные частоты изотопных форм и отношения приведенных статсумм по состояниям (β -факторы) для аква- и аминоккомплексов лития $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ и $\text{Li}(\text{NH}_3)_n^+$, $n = 1-4$ неэмпирическим квантово-химическим методом (ab initio) в валентно-расщепленном базисе функций 6-311G*(3d) и 6-311++G**(3df, 3p) (с использованием поляризационных и диффузных экстр-функций).

Поскольку системы имеют заряд, применялся неограниченный по спину метод Хартри–Фока (UHF). Вычисления проводились с использованием программного комплекса GAMESS [13], версия 5.2 для платформ Windows 9X/Windows NT и встроенных в нее базисов. Рассчитывались комплексы состава 1 : 1 (симметрия C_{2v}), 1 : 2 (D_{2h}), 1 : 3 (C_3) и 1 : 4 (симметрия остова T_d). Расчет показал, что расширение базиса (в частности, введение диффузных функций для всех атомов и p -орбиталей для атомов водорода) изменяет только частоты колебаний атомов водорода, которые не вносят заметного вклада в величину $\ln[(s/s')f]$ при изотопном замещении по литию. Соответственно расширение базиса практически не влияет на величину $\ln[(s/s')f]$ (см. табл. 1), что оправдывает применение базиса 6-311G* для всех расчетов β -факторов аква- и аминоккомплексов лития при изотопном замещении по атому металла.

Аквакомплекс 1 : 3 имеет равновесную геометрическую конфигурацию C_3 , в которой молекулы воды несколько повернуты относительно связей Li–O, составляя с плоскостью, в которой лежит атом лития и три атома кислорода, угол $\sim 39^\circ$.

Наряду с этой конфигурацией мы рассчитали также более симметричную конфигурацию (D_{3h}), имеющую три мнимых частоты, которые отвечают вращениям вокруг связей Li–O. Результаты этого расчета (см. табл. 1) свидетельствуют о том, что величина $\ln[(s/s')f]$ слабо зависит от искажений геометрии комплекса, связанных с внутренним вращением лиганда вокруг связи ион–металл. Величина β -фактора определяется прежде всего числом связей металл–лиганд и их силовой постоянной, а не геометрией внутренней координационной сферы. Это оправдывает применение полученных нами результатов к реальному раствору, в котором за счет наличия внешней координационной сферы симметрия расположения молекул воды во внутренней координационной сфере неизбежно искажается. При расчете каждого комплекса проводилась оптимизация геометрии и затем в том же базисе рассчитывались матрица силовых постоянных и колебательные частоты для изотопных форм комплексов ^6Li и ^7Li . Все расчеты проводились в декартовых координатах.

При квантово-химических расчетах важен вопрос о коррекции колебательных частот. Квантово-химические методы приводят к систематическому завышению частот, поэтому частоты приходится обычно “корректировать” путем их умножения на множитель ~ 0.9 . Однако в нашем случае задача существенно отличается – нам необходимо скорректировать не все частоты, а только те из них, которые вносят вклад в величину $\ln[(s/s')f]$, т.е. конкретно частоты валентных колебаний $\nu(\text{Li}^+-\text{O})$. В работе [14], посвященной исследованию частот колебаний в водных растворах солей лития методом неупругого рассеяния нейтронов, приводятся следующие значения частот, которые могут быть отнесены к колебаниям $\nu(\text{Li}^+-\text{O})$: 150, 420, 660, отмечены также пики при 706, 498, 315, 267, 225, 168 cm^{-1} . Данные по оптическим колебательным спектрам отсутствуют.

Таким образом, трудно определить истинные экспериментальные значения частот колебаний литий–кислород. Вместе с тем в [15] приведены колебательные частоты $\nu(\text{Li}^+-\text{N})$ в растворах солей лития в жидком аммиаке. Учитывая одинаковую природу аква- и аминоккомплексов, мы использовали эти данные для оценки поправочного множителя к колебательным частотам. С этой целью мы рассчитали величины $\ln[(s/s')f]$ для комплексов $\text{Li}(\text{NH}_3)^+(\text{C}_{3v})$, $\text{Li}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Li}(\text{NH}_3)_3^+(\text{C}_{3h})$ и $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ (симметрия остова T_d). Полученные результаты приведены в табл. 2, 3. Видно, что рассчитанные частоты колебаний, вносящих определяющий вклад в величину $\ln[(s/s')f]$, сходятся с экспериментальными. Для аквакомплексов это дополнительно подтверждается данными расчетов [9, 10, 12]. Как показывают расчеты, именно

Таблица 2. Рассчитанные значения частот колебаний связей Li⁺–O (Li⁺–N) для комплексов LiY_n⁺

<i>n</i>	<i>v</i> , см ⁻¹
Y = H ₂ O	
1	559, 591 (90.5); 549, 552 (7.7); 418, 419 (1.6)
2	671, 716 (86.3); 524, 527 (2 × 5.3); 76, 81 (2 × 1.1)
3	589, 622 (2 × 42.3); 483, 488 (5.8); 433, 446 (2 × 38); 110, 116 (1.7)
4	531, 556 (29.2); 535, 557 (26); 506, 529 (25.7); 383, 392 (7.8); 352, 358 (5.4); 368, 374 (4.5)
Y = NH ₃	
1	537, 568 (85.1); 581, 583 (2 × 7.4)
2	639, 682 (80); 579, 584 (2 × 8.9); 75, 79 (2 × 1.1)
3	590, 613 (2 × 31.7); 572, 580 (11.7); 427, 437 (2 × 11); 132, 139 (2.5)
4	564, 582 (3 × 24); 331, 341 (2 × 8.8); 328, 338 (8.8)

Примечание. В каждой паре первая из приведенных частот относится к тяжелой (⁷Li), вторая – к легкой (⁶Li) изотопным формам. В скобках даны вклады (%) соответствующей пары частот в величину lnβ. Приведены только те пары частот, вклад которых больше 1%. Множитель 2 (3) обозначает дважды (трижды) вырожденные частоты. Экспериментальные значения *v* для Li-формы при Y = H₂O и NH₃ составляют 420–660(?) и 544–561 см⁻¹ соответственно. Для *n* = 3 (Y = H₂O) и *n* = 4 использован базис 6-311G*, в остальных случаях – 6-311++G*.

частоты *v*(Li⁺–O) практически не зависят от базисного набора, по-видимому, вследствие того, что они отвечают колебанию вдоль связи ион–лиганд, обусловленной ион-дипольным взаимодействием без существенного участия ковалентной связи. Соответственно ошибка в расчете силовых постоянных для таких связей невелика, и они согласуются с экспериментальными данными. В связи с этим обстоятельством мы не использовали коррекцию частот при расчете величин ln[(*s/s'*)*f*].

На основании полученных частот колебаний для изотопных форм рассчитывались величины ln[(*s/s'*)*f*] для аквакомплексов. Расчет проводился по формуле [16]

$$\ln \beta = \sum_{j=1}^{N_{\text{freq}}} \ln \left\{ \frac{\text{sh}[u_j/2] \left[\frac{u_j^*}{u_j} \right]}{\text{sh}[u_j^*/2] \left[\frac{u_j}{u_j^*} \right]} \right\},$$

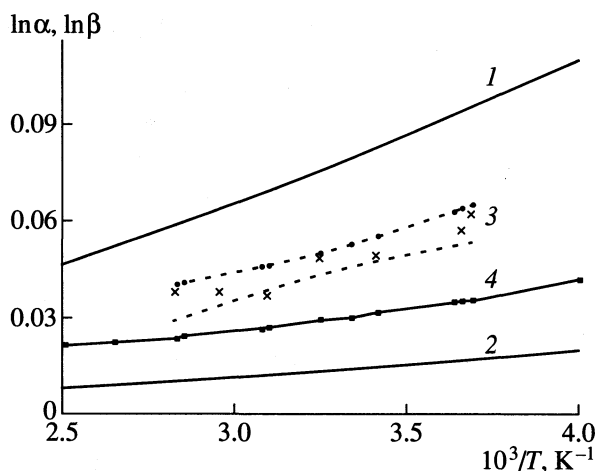
Таблица 3. Величины lnβ = ln[(*s/s'*)*f*] для комплексов LiY_n⁺

<i>T</i> , K	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4
	Y = H ₂ O				Y = NH ₃			
275	0.041257	0.068991	0.092691	0.093256	0.040204	0.067909	0.086362	0.085791
300	0.035329	0.059360	0.073639	0.079588	0.034402	0.058353	0.073881	0.073235
325	0.030564	0.051562	0.068723	0.068664	0.029744	0.050631	0.063867	0.063198

где *u_i* = *hcv_i/kT* – безразмерные так называемые “приведенные” частоты, *v_i* – частоты колебаний в см⁻¹, *h* – постоянная Планка, *k* – постоянная Больцмана, *c* – скорость света, *T* – абсолютная температура, *N_{freq}* – общее число частот молекулы. Результаты приведены в табл. 3.

Величину ln[(*s/s'*)*f*] аквакомплексов лития можно независимо оценить, используя экспериментальные данные по разделению изотопов лития в амальгамной системе LiOH (0.5 М водный раствор)–Li (0.5 М раствор в Hg) [4]; правда, для этого необходимо знать величину ln[(*s/s'*)*f*] амальгамы лития. Последняя величины неизвестна, часто ее полагают близкой к нулю или, по крайней мере, не превосходящей величины ln[(*s/s'*)*f*] для металлического лития (~0.015 при 300 K). Обращает, однако, на себя внимание тот факт, что литий образует со ртутью весьма прочное интерметаллическое соединение, температура плавления которого (596°C) значительно выше, чем самого металлического лития. Учитывая, что используемая амальгама является разбавленным раствором, авторы [17] предположили, что амальгама лития представляет собой раствор интерметаллида, в котором атомы лития координированы ковалентными связями Li–Hg, более прочными, чем связи Li–Li в металлическом литии и связи Hg–Hg в металлической ртути. Поэтому мы полагаем, что величина ln[(*s/s'*)*f*] амальгамы лития, во всяком случае, не ниже, чем 0.02–0.025 (при 300 K).

На рисунке представлены температурные зависимости рассчитанных логарифмов величин (*s/s'*)*f* для аквакомплексов в сочетании с экспериментальными данными по коэффициентам разделения в амальгамной системе. Как видно, расчетные β-факторы в совокупности с экспериментальными коэффициентами разделения позволяют построить согласованную систему величин β-факторов в амальгамной системе, а также оценить эффективную среднюю частоту колебаний атома лития в амальгаме. Такая оценка в приближении трехмерного гармонического осциллятора дает ~300 см⁻¹, причем проявляется значительная дисперсия частот. Указанная частота значительно превышает среднюю эффективную частоту колебаний в самом металлическом литии (~205 см⁻¹), что подтверждает предположение о наличии в амальгаме прочных связей Li–Hg.



Рассчитанные температурные зависимости коэффициента разделения и величин $\ln\beta \equiv \ln[(s/s')/f]$ для аквакомплексов лития при $n = 4$ (1) и для металлического лития (2); 3 – экспериментальные значения $\ln\alpha_{\text{Li}^6/\text{Li}^7}$

для амальгамной системы $\text{Li}(\text{Hg})\text{--LiOH}(\text{aq})$, приведен также коридор ошибок, рассчитанный МНК с доверительной вероятностью 95%; 4 – $\ln\beta$ амальгамы лития, оцененный как разность $\ln\beta$ (при $n = 4$) – $\ln\alpha$.

Таким образом, показано, что методы *ab initio* могут с успехом использоваться для анализа изотопных равновесий в растворах. При этом показано, что частоты валентных колебаний ион–лиганд, т.е. именно те частоты, которые определяют значение $\ln[(s/s')/f]$, слабо зависят от применяемого базисного набора, и поэтому для получения результата в пределах точности экспериментальных измерений изотопного эффекта достаточно использования базиса 6-311G*. Более того, показано, что величины $\ln[(s/s')/f]$ слабо зависят и от геометрии внутренней координационной сферы. Это открывает возможности исследовать изотопные эффекты в весьма сложных системах, включая реальные природные гео- и биохимические равновесия.

В заключение отметим, что в представленной работе приведены данные расчетов одной из обменивающихся фаз – аква- и аминоккомплексов. Однако для точного расчета коэффициента разделения изотопов между раствором и кристаллом необходимо также рассчитать величины $\ln[(s/s')/f]$

для ионов на поверхности кристалла, поскольку обмен происходит именно между раствором и поверхностью, а обмен с внутренним объемом кристалла затруднен по кинетическим причинам.

Настоящая работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 00-05-64783).

Автор выражает благодарность М.Ф. Боброву за обсуждение работы и ряд ценных замечаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polyakov V.B., Kharlashina N.N. // *Geochem. Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. № 12. P. 2561.
2. Князев Д.А., Бочкарев А.В. // *Журнал физической химии.* 1999. Т. 73. № 5. С. 875.
3. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 336 с.
4. Palko A.A., Drury J.S., Begun G.M. // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. № 4. P. 1828.
5. Афонина К.П., Рыскин Г.Я. // Изотопные эффекты при кристаллизации $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. М., 1974. 14 с. – Деп. в ВИНТИ № 227-74.
6. de Vries A.E. // *Z. Naturforsch.* 1959. V. 14a. № 8. P. 764.
7. Burgess J. *Metal Ions in Solutions.* N.Y.; L.: John Wiley & Sons, 1978. 481 p.
8. Ohtaki H., Radnai T. // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. № 3. P. 1157.
9. Feller D., Glendening E.D., Kendall R.A., Peterson K.A. // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. № 7. P. 4981.
10. Glendening E.D., Feller D. // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 3060.
11. Hashimoto K., Kamimoto T. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 15. P. 3560.
12. Feller D., Glendening E.D., Woon D.E., Feyereisen M.W. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. № 9. P. 3526.
13. Granovsky A.A. [www http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html)
14. Safford G.J., Leung P.S. // *Ber. Bunsen Gesellschaft fur Phys. Chemie.* 1971. B. 75. № 3/4. S. 366.
15. Gardiner D.J., Hester R.E., Grossman W.E.L. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. № 1. P. 175.
16. Валуевский Я.М., Вайсберг С.Э. // *Успехи химии.* 1957. Т. 26. С. 1434.
17. Козловский М.Т., Зебрева А.И., Гладышев В.П. *Амальгамы и их применение.* Алма-Ата: Наука, 1971. 392 с.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 536.54

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО In_2Te_3 В ИНТЕРВАЛЕ 350–490 К

© 2001 г. А. С. Малкова*, А. Е. Родина*, А. С. Пашинкин*, В. Н. Демин**, В. П. Зломанов**

* *Московский государственный институт электронной техники (Технический университет)*

** *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

Поступила в редакцию 04.07.2000 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСМ-2М в интервале 350–490 К измерена изобарная теплоемкость теллурида индия In_2Te_3 . С использованием данных по стандартной энтропии и теплоемкости этого соединения в интервале 200–310 К рассчитано уравнение температурной зависимости теплоемкости и термодинамические функции этого соединения для интервала 298.15–600 К.

Теплоемкость твердого теллурида индия In_2Te_3 выше 310 К не определена. Поэтому нами методом дифференциальной сканирующей калориметрии [1] на приборе ДСМ-2М было проведено измерение теплоемкости In_2Te_3 .

Соединение In_2Te_3 синтезировано сплавлением стехиометрических количеств индия марки ОСЧ-19-3 и теллура марки “Экстра” в кварцевых ампулах, откачанных до 0.1 Па, при температуре, превышающей температуру плавления соединения на 100 К, с интенсивным перемешиванием расплава, последующей выдержкой в расплавленном состоянии и охлаждением в режиме выключенной печи. На стенках ампулы отсутствовал возгон теллура [2]. Для исследования теплоемкости брались навески 0.4–0.5 г; взвешивание проводилось с точностью до 3×10^{-6} г. В качестве эталона использовался корунд марки СОТС-1 из “теплового комплекта” калориметра, аттестованного во ВНИФТРИ. Были проведены три серии измерений, результаты которых усреднялись. Погрешность наших измерений составляла 3–5%. Экспериментальные данные приведены в табл. 1 и на рисунке.

Выше 500–550 К мы не смогли получить воспроизводимых результатов измерений, что по-видимому, связано с окислением In_2Te_3 в воздушной среде калориметра.

Используя наши данные и результаты низкотемпературной теплоемкости в интервале 200–310 К, которые хорошо согласуются между собой, мы рассчитали уравнение температурной зависимости теплоемкости для интервала температур 200–490 К. Методика обработки низкотемпературных измерений теплоемкости совместно с данными, полученными на микрокалориметре ДСМ-2М описана ранее в работе [1]. Для указан-

ного интервала температур получили следующее уравнение температурной зависимости теплоемкости

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль К}) = 112.97 + 7.6 \times 10^{-2}T - 1.825 \times 10^5 T^{-2} \quad (1)$$

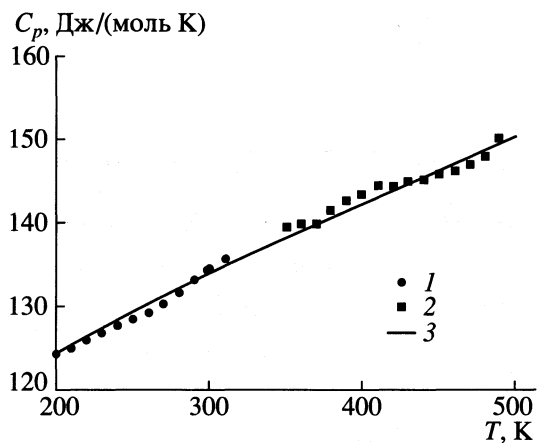
Отклонение наших экспериментальных данных от рассчитанных по уравнению (1) составило не более 5%. Используя значения стандартной энтропии In_2Te_3 , мы рассчитали для интервала температур 298.15–600 К термодинамические функции In_2Te_3 , которые приведены в табл. 2.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости In_2Te_3 (Дж/(моль К))

T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p
350	139.3	400	143.4	450	145.9
360	139.7	410	144.4	460	146.3
370	139.7	420	144.2	470	147.0
380	141.3	430	144.8	480	148.0
390	142.6	440	145.1	490	150.0

Таблица 2. Термодинамические функции In_2Te_3

T, К	C_p , Дж/(моль К)	$H_T - H_{298}$, Дж/моль	S_T , Дж/(моль К)	Φ_T^{**} , Дж/(моль К)
298.15	133.6	0	239.4	239.4
400	142.2	14052	279.9	244.8
500	150.2	28678	312.5	255.1
600	(158.6)	(44094)	(340.6)	(267.1)



Температурная зависимость теплоемкости In_2Te_3 : 1 – данные М.С. Шеймана (Нижегородский университет), 2 – наши данные, 3 – расчетные данные.

Авторы выражают глубокую благодарность М.С. Шейману (Нижегородский университет) за любезное предоставление данных измерений теплоемкости In_2Te_3 в интервале 200–310 К и значения стандартной энтропии этого соединения, без которых это исследование не могло быть завершено, а также А.М. Родину (МИЭТ) за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкова А.С., Жаров Вл.В., Шмойлова Г.И., Пашилкин А.С. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 41.
2. Белоусов В.И., Вендрих Н.Ф., Новожилов А.Ф., Пашилкин А.С. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. материалы. 1981. Т. 17. № 7. С. 1190.

УДК 541.124:546.31

КИНЕТИКА СОРБЦИИ КАЛИЯ
НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ФОСФАТЕ ОЛОВА

© 2001 г. Г. И. Смирнов, А. А. Редченко, Л. М. Димова

Иркутский государственный университет

Поступила в редакцию 10.07.2000 г.

Исследована кинетика сорбции калия кристаллическим фосфатом олова. Коэффициенты диффузии для быстрой и медленной стадий процесса составили соответственно 3.3×10^{-9} и 1.3×10^{-9} мм²/с.

Неорганические ионнообменники типа фосфата циркония характеризуются высокой селективностью. Использование в качестве сорбента фосфата олова позволило предложить способы разделения близких по свойствам элементов [1–4]. Данные по кинетике сорбции щелочных металлов на аморфном фосфате олова опубликованы в [5]. Известно, что коэффициенты диффузии при ионном обмене на аморфных ионитах больше, чем на кристаллических [6, 7] (данные по кинетике на кристаллическом фосфате олова нами не найдены). В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики сорбции ионов калия на кристаллическом фосфате олова.

Синтез фосфата олова осуществляли путем термической обработки растворов хлорида олова и фосфорной кислоты концентрации 12 моль/дм³ при мольном отношении Р: Sn = 10 (при температуре кипения) в колбе с обратным холодильником в течение 175 ч. Полученный в таких условиях сорбент характеризуется высокой кристаллическостью [3]. Исследование кинетики проводили изоконцентрационным методом на автоматической титриметрической установке, позволяющей осуществлять процесс сорбции при постоянных значениях рН, температуры, концентрации сорбируемых ионов калия и записывать количество поглощенных ионов и рН раствора во времени. Количество сорбированного калия определяли по количеству гидроксида калия, необходимого для нейтрализации протонов, выделяемых при сорбции из ионита в жидкую фазу в результате эквивалентного ионного обмена. Концентрация калия в растворе галогенидов щелочных металлов составляла 5×10^{-2} моль/дм³, средний диаметр зерна сорбента – 4×10^{-2} мм, температура – 15°С. Более подробно методические вопросы изложены в [5].

Для выявления лимитирующей стадии процесса сорбции использовали метод прерывания контакта. Из экспериментальных данных следует, что после возобновления контакта скорость ионного обмена возрастает по сравнению с кон-

трольным опытом, так как за время прерывания происходит выравнивание градиента концентрации сорбируемого иона в зерне фосфата олова. Следовательно, стадией, определяющей скорость процесса, является диффузия ионов в зерне ионита. Этот факт подтверждается также постоянством скорости ионного обмена при различной интенсивности перемешивания и концентрации калия в исходном растворе, равным или более 2×10^{-2} моль/дм³. Поэтому для описания скорости ионного обмена возможно использование уравнения Бойда и Адамсона [8]

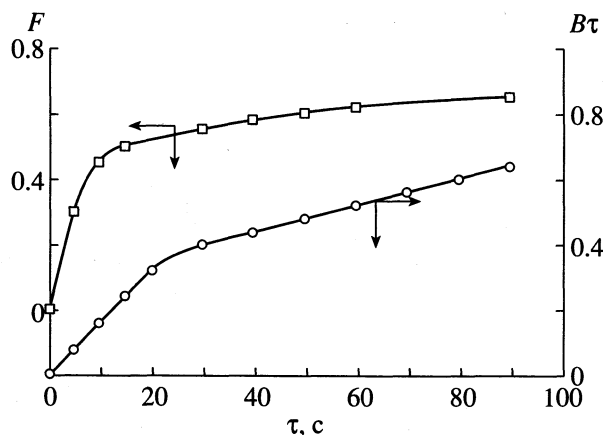
$$F = Q_{\tau}/Q_{\infty} = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-B\tau n^2)/n^2,$$

где F – степень завершенности процесса; Q_{τ} и Q_{∞} – количество поглощенного иона за определенное время и при установившемся равновесии соответственно; n – целый ряд чисел 1, 2, 3, 4, ...; $B\tau$ – критерий Фурье.

Величина коэффициента диффузии D связана со значением B соотношением $B\tau = \pi^2 D / r^2$, где r – радиус зерна ионита. Для определения коэффициента D используют таблицу Рейхенберга, в которой для всех значений F рассчитаны соответствующие значения критерия Фурье [9].

Экспериментально-полученная зависимость степени завершенности процесса F от продолжительности контактирования, представленная на рисунке, свидетельствует, что в процессе сорбции наблюдается вначале быстрая, а затем – медленная и длительная стадии. На экспериментальной зависимости $B\tau$ от τ , представленной на рисунке, имеются две линейные области. Две стадии кинетики можно объяснить наличием в сорбенте двух структурно различных обменных ионов водорода [7, 10]. Рассчитанные коэффициенты диффузии для быстрой и медленной стадий составили соответственно 3.3×10^{-9} и 1.3×10^{-9} мм²/с.

Полученные значения коэффициентов диффузии в процессе сорбции калия на кристаллическом



Кинетика сорбции калия и зависимость $V\tau$ от продолжительности процесса.

фосфате олова на три порядка меньше аналогичной характеристики процесса сорбции калия на аморфном фосфате олова [5], что обусловлено следующим. Исследованный в работе фосфат олова характеризуется высокой кристаллическостью. Ионно-ситовые свойства кристаллических неорганических ионообменников определяются их структурой, размерами межслоевых полостей и межплоскостных расстояний. Например, самые большие проходы в структуре кристаллического фосфата циркония позволяют войти внутрь полости ионита сферическому катиону диаметром 2.61 Å [11, 12] и, следовательно, возможна сорбция калия и других катионов, имеющих ионный радиус меньше, или равный этой величине, в то время как ионы рубидия и цезия в кислом растворе не сорбируются.

Исследованный в настоящей статье фосфат олова при pH 3, сорбирует из щелочных элементов только литий, натрий и калий и не поглощает рубидий и цезий, т.е. этот ионит характеризуется структурой с максимальными межслоевыми полостями, близкими к указанному значению, и механизм сорбции на этом ионите в значительной степени определяется ситовыми свойствами. Аморфные фосфаты металлов сохраняют мик-

рокристаллическую структуру, содержат полости разных размеров, причем размеры межслоевых расстояний больше, чем у кристаллических ионитов. Поэтому все ионы щелочных металлов сорбируются аморфными фосфатами как из кислых, так и щелочных растворов.

Более жесткая и регулярная структура кристаллических ионитов, присутствие определенных (небольших размеров) свободных пространств для подвижных ионов определяют существенное влияние ситового эффекта на процесс сорбции и обуславливают меньшие значения коэффициентов диффузии сорбируемых ионов по сравнению с аморфными неорганическими сорбентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черняк А.С., Смирнов Г.И., Качур Н.Я. и др. Способ очистки иодида натрия от калия: А. с. 814865 // Б. И. 1981. № 11. С. 01 Д 3/14.
2. Смирнов Г.И., Черняк А.С., Качур Н.Я., Огородникова А.А. // Высокочистые вещества. 1989. Т. 69. № 3. С. 144.
3. Редченко А.А., Смирнов Г.И., Белоногова Л.Н. // Тез. докл. XIII Всес. Семинара. Химия и технология неорганических сорбентов. Минск, 1991. С. 59.
4. Смирнов Г.И., Смирнова О.М., Черняк А.С. и др. // Тр. ВНИИмонокристаллреактив. Харьков, 1986. № 18. С. 106.
5. Смирнов Г.И., Черняк А.С., Костромина О.Н. и др. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 10. С. 2199.
6. Бортун А.И., Беляков В.Н., Стрелко В.В., Карасева Т.А. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 8. С. 2060.
7. Hazvie S.J., Nancollas G.H. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 3923.
8. Boyd G.E., Adamson A.W., Myez L.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 11. P. 2836–2848.
9. Reichenberg D. // Ibid. 1953. V. 75. № 3. P. 589.
10. Nancollas G.H., Patesson R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. V. 22. № 3. P. 259.
11. Troup J.M., Clearfield A. // Inorg. Chem. 1997. V. 16. P. 3311.
12. Clearfield A., Duax W.L., Medina A.S. et al. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 3424.

УДК 541.64:541.183

**О ПРИРОДЕ ЭФФЕКТА “СТРУКТУРНОЙ ПАМЯТИ”
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

© 2001 г. С. В. Амелькин

*Российская академия наук, Сибирское отделение,
Тюменский филиал Института теоретической и прикладной механики
Поступила в редакцию 20.10.2000 г.*

Показано, что наблюдаемые в определенных экспериментальных условиях термические эффекты и так называемые эффекты “температурной” или “структурной памяти” при кристаллизации расплавов могут быть обусловлены неоднородностью температурного поля в измерительной ячейке. Их происхождение объяснено неравновесным переносом пара в измерительной ячейке к поверхности, более холодной, чем исследуемый материал, и образованием конденсата. Определена связь между фазовым состоянием конденсата, переносом микрочастиц твердой фазы и кинетикой нуклеации в исследуемом расплаве. Приведены данные прямого наблюдения переноса микрочастиц твердой фазы конденсата и о его влиянии на кинетику кристаллизации в экспериментах по образованию газовых гидратов. Проведен анализ экспериментальных данных по кристаллизации капель дистиллированной воды и раствора хлорида натрия.

Влияние термической предыстории расплавов на кинетику нуклеации проявляется при кристаллизации разнообразных материалов [1–5] и обсуждается уже в течение длительного времени. Данные ряда экспериментов, в которых исключен обнаруженный и изученный Даниловым [2] эффект посторонних частиц в цикле переохлаждение–перегрев–переохлаждение, не получили адекватного объяснения. Используемые многими авторами структурные гипотезы, как правило, не имеют достаточного теоретического обоснования и не выдерживают критики. Между тем определенная часть экспериментальных результатов получает удовлетворительное объяснение, если учесть неоднородность температурного поля в измерительной ячейке.

Для примера рассмотрим измерительную ячейку в виде тигля, в котором исследуемый материал размещается на поверхности нижнего основания (дна). Предположим, что тигель не термостатирован, и изменение температуры материала достигается за счет нагревания нижнего основания тигля (схему эксперимента см. в [6]). При этом температура верхнего основания (крышки) всегда будет ниже температуры нижнего основания. Существование в ячейке поверхности более холодной, чем исследуемый материал, критическим образом влияет на картину фазового перехода жидкость–твердое тело.

Действительно, градиент температуры приводит к неравновесному переносу пара от исследуемого образца на более холодную поверхность верхнего основания и образованию в зависимости от ее температуры конденсата в виде капель жидкости (“роса”) или микрокристаллов (“иней”).

При изменении температуры верхнего основания тигля конденсат будет также испытывать фазовые переходы. Очевидно, что эти фазовые переходы смещены по температуре, *измеряемой в материале*, на величину разности температур ΔT_e между нижним и верхним основанием тигля. Так, если исследуемый материал перегрет относительно температуры плавления T_m на величину $\Delta T_+ < \Delta T_e$ и находится в *жидком* состоянии, то температура конденсата $T < T_m$, и он находится в *твердом* состоянии. Если имеет место перенос микрочастиц твердой фазы от верхнего основания тигля к нижнему, то фазовые состояния исследуемого материала и конденсата *не являются независимыми*.

Пренебрежение образованием конденсата на наиболее холодной поверхности при интерпретации экспериментальных данных основано на интуитивном предположении об отсутствии массопереноса микрочастиц твердой фазы через газовую фазу в измерительной ячейке. Однако такой массоперенос имеет место и наблюдался нами в экспериментах по образованию газовых гидратов в реакторе, использованном в [7], в условиях, близких к рассматриваемым в данной работе. В ходе этих экспериментов было установлено значительное сокращение времени начала образования гидратов при температуре воды, близкой к температуре плавления льда. Проведение специальных экспериментов показало, что температура крышки реактора ниже температуры воды, и на ней образуется твердая фаза, причем прежде, чем начинают расти газовые гидраты на поверхности воды. После изоляции поверхности воды от верхней части реактора пористой мембраной время начала

образования гидратов существенно увеличилось и соответствовало ожидаемому значению. К аналогичному результату приводило устранение переохлаждения крышки и роста твердой фазы на ее поверхности.

Наиболее вероятно, что массоперенос твердой фазы в измерительной ячейке связан с особенностями морфологии растущих кристаллов. Кристаллы в переохлажденной жидкости или из паровой фазы растут, как правило, в виде сильно анизотропных или разветвленных форм (дендриты, иглы, висеры и т.п. [1]). В эксперименте они наблюдаются при низком оптическом разрешении как “иней” на поверхности. Такие микрокристаллы имеют невысокую прочность, и уже слабые газодинамические потоки, температурные напряжения, механические возмущения или взаимодействие микрокристаллов должны приводить к их *частичному разрушению и образованию микрочастиц твердой фазы*. Перенос этих микрочастиц от конденсата к исследуемому материалу происходит либо за счет их свободного падения, либо термоконвективным течением газа, возбуждаемым при достаточном градиенте температуры [8] в измерительной ячейке.

Теперь можно сформулировать причину наблюдаемых эффектов “температурной памяти”: *переносимые микрочастицы твердой фазы выступают в качестве готовых центров кристаллизации*. Если перегрев исследуемого материала $\Delta T_+ < \Delta T_e$, то конденсат остается в твердом состоянии. При понижении температуры материала до T_m кристаллизация происходит *без переохлаждения* на готовых центрах кристаллизации. В случае $\Delta T_+ > \Delta T_e$ конденсат плавится, и источник микрочастиц отсутствует. При последующем понижении температуры исследуемый материал и конденсат кристаллизуются при соответствующем переохлаждении.

Проанализируем с изложенных позиций экспериментальные данные, полученные, например, в работе [6]. Схема эксперимента, использованная в [6], достаточно типична и соответствует рассматриваемым условиям. Исследовалась кристаллизация капель дистиллированной воды и 1–2%-ного раствора хлористого натрия. После переохлаждения и кристаллизации капли дистиллированной воды при последующем нагревании на термограмме наблюдались два горизонтальных участка: первый соответствовал температуре T_m плавления льда, а второй – температуре T_k^+

на 2.2–3 К выше T_m . Если капля воды недогревалась до T_k^+ , последующее понижение температуры приводило к ее кристаллизации без переохлаждения. При перегреве выше T_k^+ и последующем понижении температуры наблюдалось переохлаждение. Простые оценки на основе теории теплопередачи [9] показывают, что в условиях эксперимента [6] температура $T_k^+ \approx T_m + \Delta T_e$ и, следовательно, соответствует плавлению конденсата на крышке тигля. Наблюдаемые при этом термические эффекты полностью объясняются указанными выше причинами. Что касается результатов экспериментов с раствором хлорида натрия, то они также находят объяснение, если дополнительно учесть зависимость давления насыщенных паров воды от концентрации раствора и изменение концентрации раствора при переносе паров воды между каплей и конденсатом.

В заключение отметим, что для корректного анализа кинетики нуклеации необходим выбор условий эксперимента, исключающих рассмотренное влияние неоднородности температурного поля на процесс кристаллизации расплава в измерительной ячейке. Полученные в условиях температурного градиента экспериментальные данные представляют, тем не менее, самостоятельный интерес с точки зрения моделирования реальных процессов кристаллизации в техногенных и природных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980. 407 с.
2. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкостей. Киев: Изд-во АН УССР, 1956.
3. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: Наука, 1979. С. 132.
4. Макагон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
5. Perepezko I.H. // Mater Sci. and Eng. 1984. V. 65. № 1. P. 125.
6. Александров В.Д., Баранников А.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 595.
7. Амеликин С.В., Мельников В.П., Нестеров А.Н. // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 4. С. 450.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. Т. 6. М.: Наука, 1988. 736 с.
9. Лыков А.В. Теплообмен. М.: Энергия, 1971. 560 с.

УДК 541.128

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА НА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦАХ АЛЬФА-ЖЕЛЕЗА

© 2001 г. Н. Б. Полянский, И. А. Кабанов, С. С. Бердонос, Ю. М. Серов, **В. М. Грязнов**

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 13.12.2000 г.

Исследованы каталитические свойства ультрадисперсных порошков железа, полученных тремя различными методами, в реакциях гидрогенизации оксидов углерода. Установлено, что наибольшее количество легких олефинов (этилена и пропилена) образуется при использовании катализатора, полученного электрохимическим методом.

В связи с ростом эмиссии в атмосферу газов, вызывающих парниковый эффект, расширяется поиск эффективных катализаторов связывания оксидов углерода.

В данной работе исследованы каталитические свойства ультрадисперсных порошков железа, полученных тремя различными методами.

Восстановительный метод (ВМ), разработанный в Московском государственном университете, заключался в следующем. Каплю концентрированного раствора FeCl_3 диаметром 2.5–3 мм, сформировавшуюся на полиэтиленовой трубке шприца, на 4–6 минут помещали в атмосферу аммиака. За время нахождения капли раствора в среде аммиака на ее поверхности формировалась коричневая корка. Далее каплю осторожно отделяли и для удаления избытка раствора сначала переносили в этанол, а затем в ацетон. Полученный образец высушивали на воздухе при $\sim 23^\circ\text{C}$. Из образовавшихся кристаллов выбирали нитевидные микрочастицы толщиной около 1 мкм и длиной 30–50 мкм. Локальным микроанализом на электронном микроскопе “Amray” (США) в частицах обнаружили железо и хлор. По данным рентгенофазового анализа кроме α -железа в них есть оксидная фаза железа.

Методом испарения-конденсации (ИК) в газовой атмосфере в НПО “Красная Звезда” получены ультрадисперсные частицы железа – додекаэдры с гранями типа алмаза, покрытые пленкой Fe_3O_4 . Средние размеры таких частиц составляют 15–40 нм. Общее содержание примесей в порошках составляет менее 0.5%. Ультрадисперсные порошки (УДП) железа матрицированы в ZrO_2 .

Электрохимическим методом (ЭХ), разработанным в Новочеркасском государственном техническом университете и описанным в [1], получены нитевидные частицы железа длиной 1–10 мкм и диаметром 20–30 нм. Гидрогенизацию оксидов углерода на смесях УДП железа с порошками SiO_2 или ZrO_2 проводили в проточной каталити-

ческой установке при атмосферном давлении и температурах 573–653 К при соотношении CO (CO_2) : $\text{H}_2 = 1 : 4$. Реактор представлял собой U-образную трубку с впаянным стеклянным фильтром, который предотвращал унос частиц катализатора потоком газов. Реактор обогревали электропечью, температуру которой поддерживали постоянной с точностью ± 3 К и измеряли хромель-копелевой термопарой. Образующуюся при реакции воду поглощали в осушительной трубке, а остальные продукты реакции анализировали на хроматографе “Цвет-104” с катарометром и пламенно-ионизационным детектором, соединенными последовательно, на колонках диаметром 3 мм и длиной 3 м, заполненными порошком-Q. Идентификацию проводили по временам удерживания эталонных веществ.

Перед опытами катализаторы нагревали в токе гелия до температуры реакции и восстанавливали в токе водорода при 653 К. Активность всех изученных катализаторов достигала постоянного значения в течении первого часа проведения реакции и сохранялась постоянной несколько часов, после чего начинала падать.

В табл. 1 сопоставлены удельные каталитические активности (УКА) изученных катализаторов в расчете на единицу массы активной фазы. Порошки железа, полученные электрохимическим методом и методом испарения-конденсации в десятки раз активнее порошков, приготовленных восстановлением хлорида железа (III). Селективность по легким олефинам катализатора 5 при 613 К равна 9.8% для гидрогенизации CO_2 (табл. 2) и 31.7% для гидрогенизации CO .

В [2] показано, что высшие углеводороды образуются на железных катализаторах только при наличии карбидов железа на поверхности активной фазы. В [3] имеются данные о строгой корреляции между образованием карбидов на поверхности железных катализаторов и их активностью. Гидрогенизация диоксида углерода на катализаторах 1–4 происходит, вероятно, аналогично гидро-

Таблица 1. Удельная каталитическая активность катализаторов по углеводородам ($a \times 10^5$, моль/(ч г металла) при соотношении $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 4$

№	Состав	573 К	613 К	653 К
1	10%Fe/SiO ₂	0.5	0.6	0.9
2	10%Fe/SiO ₂	0.3	0.6	0.8
3	5%Fe/SiO ₂	0.6	0.9	1.1
4	Fe	0.4	0.7	0.9
5	20%Fe/SiO ₂	15.6 (4.3)	38.9 (9.0)	58.6 (10.4)
6	10%Fe/ZrO ₂	10.8 (4.7)	61.7 (21.2)	113.2 (30.1)

Примечание. Основным продуктом гидрогенизации оксидов углерода на катализаторах 1–4 является метан. Кроме того наблюдалось образование этана в следовых количествах. На катализаторах 5 и 6 помимо метана образуются этилен, этан, пропилен и пропан (значения даны в скобках). Катализаторы 1–4 получали восстановительным, 5 – электрохимическим, 6 – электрохимическим методами.

Таблица 2. Температурная зависимость селективности (S , ат. %) и активности ($a \times 10^5$, моль/(ч г)) этилена и пропилена на железных катализаторах при соотношении $\text{CO}(\text{CO}_2) : \text{H}_2 = 1 : 4$

№	S		$a \times 10^5$		S		$a \times 10^5$	
	573 К		613 К		653 К			
Гидрогенизация CO								
5	27.7	12.5	31.7	39.6	26.9	65.4		
6	22.6	23.0	26.3	54.8	19.3	80.7		
Гидрогенизация CO ₂								
5	7.5	1.5	9.8	4.7	8.8	10.1		
6	–	–	4.7	3.9	4.8	6.9		

Таблица 3. Удельная каталитическая активность катализаторов по углеводородам ($a \times 10^5$, моль/(ч г металла) при соотношении $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 4$

№	573 К	613 К	653 К
1	8.0	9.1	9.9
2	5.2	7.3	10.6
3	9.3	10.6	12.7
4	5.1	6.8	7.1
5	25.8 (10.4)	65.0 (60.0)	143.7 (99.3)
6	56.3 (45.7)	141.9 (99.1)	263.3 (154.7)

Примечание. Состав катализаторов, методы их получения и обозначения см. табл. 1.

генизации диоксида углерода на железной фольге [4], где в качестве одной из стадий реакции предполагается образование поверхностного оксида, покрывающегося моно-, а затем полислоем углерода, гидрогенизация которого ведет в основном к образованию CH₄.

В табл. 3 сопоставлены УКА в гидрогенизации CO шести изученных порошков железа в расчете на единицу массы металла. И в этой реакции катализаторы 5 и 6 активнее, чем 1–4. Выход метана при гидрогенизации CO на всех изученных образцах значительно выше, чем при гидрогенизации CO₂. Аналогичные результаты были получены в [5] при гидрогенизации оксидов углерода на нанесенных никелевых катализаторах. Авторы [5] предположили, что на поверхности этих катализаторов гидрогенизации диоксида углерода предшествует диссоциативная адсорбция последнего с образованием CO, но монооксид углерода на металлах восьмой группы адсорбируется прочнее, чем CO₂ и ингибирует адсорбцию последнего, что приводит к снижению скорости гидрогенизации диоксида углерода. Дальнейшими стадиями реакции может быть диссоциация CO с образованием поверхностных групп CH_x ($0 \leq x \leq 3$), гидрогенизация которых ведет к образованию CH₄, а полимеризация – к синтезу высших углеводородов.

Схожие представления о механизме реакции гидрогенизации CO₂ и о причинах превосходства скорости гидрогенизации CO над скоростью гидрогенизации CO₂ приведены в [6]. Следует отметить, что известны катализаторы [7, 8], на которых диоксид углерода гидрируется быстрее монооксида углерода. При этом из смеси CO₂ и H₂ образуется метан практически со 100%-ной селективностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грязнов В.М., Серов Ю.М., Полянский Н.Б. Докл. РАН. 1998. Т. 359. С. 647.
2. Riedel T., Claeys M., Schulz H. et al. // Appl. Catal. 1999. A: General, V. 186. P. 201.
3. Fiato R.A., Iglesia E., Rice G.W., Soled S.L. // Stud. Surf. Sci. Cat. 1998. V. 60. P. 281.
4. Dwyer D.J., Somorjai G.A. // J. Catal. 1978. V. 52. P. 291.
5. Falconer J.L., Zagli A.E. // Ibid. 1980. V. 62. P. 291.
6. Weatherbee G.D., Bartholomew C.H. // Ibid. 1984. V. 87. P. 352.
7. Williams K.W., Boffa A.B., Lahtinen J. et al. // Catal. Lett. 1990. V. 5. P. 385.
8. Gupta N.M., Kamble V.S., Kartha V.B. et al. // J. Catal. 1994. V. 146. P. 173.

АКАДЕМИК ВИТАЛИЙ ИОСИФОВИЧ ГОЛЬДАНСКИЙ (1923–2001)



Виталий Иосифович Гольданский был одним из выдающихся ученых России, а также одним из наиболее влиятельных и искренних общественных критиков. Будучи Генеральным директором Института химической физики Российской академии наук, он в то же время до самой смерти возглавлял Российскую группу Пагуошского движения, горячо и красноречиво выступал за ядерное разоружение.

В.И. Гольданский родился 18 июня 1923 г. в еврейской семье в небольшом городе Витебске (Белоруссия). После окончания школы он стал студентом химического факультета Ленинградского университета, но Вторая мировая война прервала учебу. Студентов послали на строительство оборонительных сооружений, где Гольданский был ранен и после лечения в госпитале оказался в блокадном Ленинграде, позднее он был эвакуирован по льду Ладожского озера. Продолжил учебу в Казанском университете и работал ассис-

тентом в лаборатории коллоидной химии и электрохимии АН СССР. В 1943 г. В.И. Гольданский переехал в г. Москву, через год на химическом факультете МГУ он защитил дипломную работу и был принят в аспирантуру Института химической физики, где оставался до конца жизни за исключением периодов пребывания за границей приглашенным профессором (США, Германия).

Он был одним из ведущих ученых мира в области химической физики, но живо интересовался также физической, ядерной и радиационной химией, ядерной физикой. Мое внимание, как и многих других, к Гольданскому привлекла его интересная статья в журнале *Scientific American*, опубликованная около 30 лет назад. В ней сообщалось о квантовом низкотемпературном пределе скорости химической реакции, а именно полимеризации формальдегида благодаря казавшемуся невероятным процессу молекулярного туннелирования. Было известно туннелирование через энергетический барьер только электронов и других субатомных частиц, а представление о туннелировании молекул, например, формальдегида, казалось абсурдным. Но замечательные результаты низкотемпературной калориметрии и другие экспериментальные данные Гольданского доказали реальность молекулярного туннелирования. Затем он разработал общий подход к кинетике химических реакций в твердой фазе как безрадиационных переходов, выяснил механизм образования сложных полимерных частиц в межзвездных облаках и в хвостах комет. Эти представления доказывают вероятность образования органических веществ в космосе и их переноса на Землю как элементов добиологической эволюции. (Ежегодно на Землю падает около 40 тыс. тонн внеземных органических веществ, вероятно, добиологического происхождения.) Продолжая работать в данном направлении, Гольданский исследовал возникновение оптической активности молекул живых организмов, чему была посвящена его лекция в Королевском институте Лондона в 1997 г. в честь юбилея Королевского химического общества.

Гольданский был также известен разработкой химических и биохимических применений эффекта Мессбауэра для выяснения проблем структурной химии, поверхностных явлений и науки о полимерах. Открытый в середине 1950-х годов немецким физиком эффект в известной степени

таинственен, так как включает резонансное поглощение γ -квантов без отдачи атомных ядер. Американские физики Кирстнер и Суниа показали, что этот эффект весьма полезен как спектроскопическое средство изучения химического явления, а Гольданский использовал и развил эти возможности. Он ввел представление о мессбауэровских гамма-лазерах с импульсной накачкой и показал асимметрию мессбауэровских спектров, обусловленную анизотропией колебания атомов; предсказал, а затем экспериментально подтвердил несколько новых явлений, в частности двухпротонную и двухнейтронную радиоактивность. Недавно им были предложены новые способы изучения механизмов движения в биополимерах с помощью тритиевых меток.

Научные достижения Гольданского отмечены Ленинской премией (1980 г.), Орденом Ленина (1983 г.), российско-германской премией им. Карпинского (1983 г.), премией им. Прегеля Нью-Йоркской академии наук (1990 г.) и Медалью века Королевского химического общества (1997 г.). Он был избран почетным иностранным членом Национальной академии наук США, Американской академии искусств и наук, Американского философского общества.

В 1997 г. в США были опубликованы его "Очерки советского ученого", вызвавшие восхищение. В них отражены впечатления Гольданского о людях, местах и событиях наиболее бурных периодов истории его страны. Ярко освещены личность и научный гений известного советского физика Льва Ландау, тестя Гольданского – Николая Николаевича Семенова, единственного совет-

ского химика, получившего в 1956 г. Нобелевскую премию (совместно с сэром Сирилом Хиншелвудом) за пионерский вклад в изучение механизма химических реакций. В книге есть воспоминания Гольданского о А.Д. Сахарове, о дружбе с другим крупным советским физиком Я.Б. Зельдовичем. Об этой книге бывший советник президента и председатель Комиссии США по атомной энергии Гленн Т. Сиборг писал: "Виталий Гольданский уловил неугомонный, живой и часто неистовый дух значительной части последнего столетия в науке и политике, особенно в бывшем Советском Союзе". Другой ученый, награжденный медалью Президента США, Гарри Дж. Дрикамер говорил о смелости, с которой Гольданский "публично выступал, например, против антисемитизма, когда многие из нас воздерживались. Мое восхищение им как ученым уступает только моему восхищению им как человеком".

Людмила, жена Гольданского, преподает в Москве музыку. Как пара, они были очень хороши в компании. Виталий Гольданский был фаворитом на любом научном собрании. Он был очень культурен, доброжелателен, жизнерадостен, блистал юмором. Много лет он болел, страдая сосудистой недостаточностью, перенес две операции шунтирования сердца. Умер 14 января 2001 г. в Москве.

С восхищением и любовью к нему относились многие ученые Соединенного Королевства, и не только участвовавшие в Пагуошских конференциях.

Джон Мэриг Томас

ПАМЯТИ ВИТАЛИЯ ИОСИФОВИЧА ГОЛЬДАНСКОГО

Умер Виталий Гольданский. Ушел из жизни крупный и яркий ученый, человек глубокой и масштабной образованности, огромной популярности и активной общественной позиции. Его имя стоит в одном ряду с именами тех, кто составляет славу и гордость химической физики – Н.Н. Семёнова, Я.Б. Зельдовича, В.Н. Кондратьева, В.В. Волеводского, Н.М. Эмануэля, С.З. Рогинского. Он всегда занимался химическими проблемами, но как физик. Он принес в химию идеи и методы γ -резонансной (мессбауэровской) спектроскопии, разработал ее новые варианты и практические приложения в геологии и разведке руд. Ему принадлежит разработка химии позитрона и позитрония, широкие химические применения позитронной техники и технологии исследования. Его идея о двухпротонной радиоактивности получила признание и зарегистрирована как открытие. Использование идей и методов ядерной физики создало новый раздел химии – ядерную химию, и эта наука теперь навсегда и неразрывно связана с именем Гольданского.

В.И. Гольданский активно развивал новые представления о туннельных механизмах химических реакций. Он сформулировал понятие температуры, при которой классический механизм заменяется туннелированием (ее иногда называют температурой Гольданского). Ниже этой температуры доминирует туннельный механизм, не зависящий от температуры, и потому скорость реакции достигает квантового предела, который также называют пределом Гольданского.

Значительный вклад в биофизику внесли работы В.И. Гольданского по молекулярной динамике белков – исследованию разномасштабных движений в белковых глобулах и их связи с функционированием белков. В последние годы Виталий Иосифович увлеченно работал над разрешением интригующей проблемы происхождения жизни на Земле. Почему из двух энергетически

тождественных молекулярных стереоизомеров (вращающих плоскость поляризации света по часовой стрелке или против нее) эволюция избрала только один изомер, почему наш живой мир является левовращающим? Хотя ответа на этот вопрос нет, но В.И. Гольданский сформулировал ряд физически возможных гипотез.

Виталий Иосифович оставил глубокий след в химической науке, многие области ее прямо ассоциируются с его именем. Он не был равнодушным ни в науке, ни в общественной жизни. Он был участником многих социальных событий: народным депутатом на рубеже 80–90-х гг., одним из руководителей Советского Фонда защиты мира, председателем Российской группы Пагуошского движения, активным экспертом и участником дискуссии о ядерном разоружении, о секретах советского атомного проекта; он отзывался на все значительные события в России и в мире, его статьи были широко известны, они читались и обсуждались. Мнение Гольданского было всегда весомым и аргументированным.

Научные заслуги В.И. Гольданского широко признаны. Он избран членом многих академий мира, он – Лауреат Ленинской и Государственной Премий, награжден многими орденами и медалями СССР и России. Память о нем навсегда останется в науке и в людях – его учениках, друзьях и всех, кто знал его. Когда-то, на выборах директора Института химической физики, один из выступавших в пользу В.И. Гольданского (он был избран тогда директором) сказал: “Виталий Иосифович – воплощение славного прошлого химфизики, гордость настоящего и надежда будущего”. Время подтвердило этот прогноз, но оставило навеки только его первую часть.

А. Л. Бучаченко

ВАСИЛИЙ МИХАЙЛОВИЧ ГЛАЗОВ (1931–2000)

14 декабря 2000 г. ушел из жизни Василий Михайлович Глазов – выдающийся физикохимик, ученый с мировым именем, профессор, доктор химических наук, академик РАЕН.

Василий Михайлович Глазов родился 11 октября 1931 г. в городе Краснодаре. В 1954 г. закончил с отличием Московский институт цветных металлов и золота по кафедре металловедения. В возрасте 34 лет он защитил докторскую диссертацию (ИОНХ АН СССР им. Н.С. Курнакова). В 1967 г. был избран на должность профессора по кафедре физико-химических исследований полупроводников Московского института стали и сплавов. С 1968 г. до конца жизни научная и педагогическая деятельность Василия Михайловича была связана с Московским институтом электронной техники, в котором он с 1968 по 1999 г. возглавлял кафедру физической химии.

В.М. Глазову и его научной школе принадлежат приоритетные и первые фундаментальные работы по исследованию физико-химических свойств полупроводников в окрестностях фазового перехода кристалл–расплав и полупроводниковых расплавов. Полученные им, его учениками и сотрудниками данные о вязкостных, волюметрических, электрофизических, гальваномангнитных, тепловых и ультразвуковых свойствах расплавов составляют значительную часть всей информации в этой области знаний. В итоге проведенных исследований и широких обобщений В.М. Глазовым выявлены закономерности формирования электронной структуры расплавов, обнаружен и на многих веществах проиллюстрирован эффект послеплавления.

Значительный цикл исследований В.М. Глазова посвящен получению неорганических материалов при сверхвысоких скоростях охлаждения (до 10^8 К/с). Одним из первых он дал термодинамическое обоснование эффекта бездиффузионной кристаллизации (1958 г.), который впоследствии подтвердил экспериментально. В.М. Глазовым были показаны широкие возможности использования метода микротвердости для исследования диаграмм состояния, распада пересыщенных твердых растворов и др.

Значительный вклад внес профессор В.М. Глазов в развитие современной термодинамики гетерогенных равновесий и химической термодинамики полупроводников. Им разработана оригинальная модель энтропии плавления твердых тел и введено новое представление об электронной

составляющей энтропии плавления, создана теория двойного легирования полупроводников, позволившая получить высокоэффективные материалы для лазерной техники.

В.М. Глазов – соавтор научного открытия – явления локального уплотнения структуры микрообъемов полупроводников, при котором были обнаружены структурные превращения в кремнии, что позволило разработать научные основы легирования кремния для повышения термостабильности его электрофизических свойств.

В.М. Глазов был талантливым экспериментатором, который сочетал в своей работе полученные конкретные результаты с термодинамическим компьютерным анализом. В Московском институте электронной техники на протяжении всей своей работы В.М. Глазов блестяще читал лекции по физической химии. Им созданы курсы “Физико-химические основы легирования полупроводников” и “Фазовые равновесия в полупроводниковых системах”.

В.М. Глазов вел большую общественную научно-организационную работу. Он был членом ряда ученых и научных советов, председателем секции “Технология полупроводников и особо чистых металлов” издательства “Металлургия”, членом редколлегий журналов “Неорганические материалы”, “Расплавы”, “Электронная техника. Сер. Материалы”, “Известия вузов. Сер. Цветная металлургия”, “Конденсированные среды и межфазные границы”.

В.М. Глазов опубликовал 12 монографий, некоторые из них переведены на английский и немецкий языки. Он подготовил 12 докторов и 70 кандидатов наук. За цикл исследований по химической термодинамике полупроводников В.М. Глазову в составе авторского коллектива в 1981 г. была присуждена Государственная премия.

Василий Михайлович отличался исключительной преданностью науке, принципиальностью и порядочностью. Светлая память об этом замечательном человеке и большом ученом сохранится в наших сердцах.

*В.С. Земсков, В.П. Зломанов, В.Б. Кольцов,
Л.М. Павлова, А.С. Пашилкин, А.Я. Потемкин,
Н.Н. Сирота, Е.Б. Соколов, В.Б. Уфимцев,
В.А. Федоров, В.И. Фистуль*